

Série A, N° 3989

N° d'ordre :

4840

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Esmail ESLAMI

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des produits d'addition
de l'anhydride maléique avec l'acide oléique
et de certains de leurs dérivés.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 15 novembre 1962 devant la Commission d'examen

MM. CHAMPETIER
WILLEMART
SOUCHAY

Président

} *Examineurs*

ÉDITIONS DU
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
15, QUAI ANATOLE-FRANCE — PARIS - VII^e

Série A, N° 3989

N° d'ordre :

4840

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Esmail ESLAMI

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des produits d'addition
de l'anhydride maléique avec l'acide oléique
et de certains de leurs dérivés.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 15 novembre 1962 devant la Commission d'examen

MM. CHAMPETIER	}	<i>Président</i>
WILLEMART		<i>Examineurs</i>
SOUCHAY		

ÉDITIONS DU
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
15, QUAI ANATOLE-FRANCE — PARIS - VII^e

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen M. ZAMANSKY



G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure	Mme LE LONG	T Mathématiques (E.N.S.)
DE BROGLIE	T Théories physiques	BELLAI	T Géologie (S.P.C.N.)
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées	COTTE	T Physique électricité
GRASSE	T Evolution des êtres organiques	DUBOIS J.E.	T Chimie organique
PREVOST	T Chimie organique	LAMOTTE	T Zoologie (E.N.S.)
CHAUDRON	T Chimie appliquée	MICHEL A.	T Chimie Minérale (Orsay)
WYART	T Minéralogie et Cristallog.	OLMER	T Énergétique générale
TEISSIER	T Zoologie	ROUAULT	T Électricité (Orsay)
MANGENOT	T Biologie Vég. (Orsay)	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
AUGER	T Physique quantique et Relativité	BARCHEWITZ	T Chimie Physique
MONNIER	T Physiologie Générale	BROSSEL	T Physique atomique
PIVETEAU	T Paléontologie	BUSER	T Physiologie comparée
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	CAMUS	T Physiologie Vég. BMPV
CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	CASTANG	T Physique (Orsay)
LAFFITTE	T Chimie générale	CURIEN	T Minéral. et Cristallog.
FAVARD	T Géométrie supérieure	MOYSE	T Physiologie Vég. (Orsay)
COULOMB	T Physique du Globe	NOBROT	T Evolution des êtres Org.
Mlle COUSIN	T Biologie Animale (SPCN)	PANNETIER	T Chimie générale (Orsay)
CHIRETIEU	T Chimie minérale	POSSOMPES	T Zoologie
DRACH	T Zoologie	PULLMANN	T Chimie théorique
KANTLER	T Physique (E.N.S.)	TEILLAC	T Physique Nucl. et Radio-activité
EPHROSSI	T Génétique	TONNELAT	T Biologie Physico-chim.
RIVIERE	T Géologie SPCN et sédim.	VILLE	T Économétrie
GAUTHIERET	T Biologie Vég. (P.C.B.)	WILLEMART	T Chimie (P.C.B.)
LUCAS R.	T Recherches Physiques	DODE	T Chimie (Orsay)
THOMAS A.	T Biologie cellulaire	FREYMANN	T Recherches Physiques
ARNULF	T Optique appliquée	GUINOCHE	T Biol. Vég. SPCN (Orsay)
MORAND	T Physique Enseignement	ROLLET	T Chimie (P.C.B.)
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.)	Mlle JOSIEN	T Chimie S.P.C.N.
FORTIER	T Mécanique exp. des Fluides	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
DANJON	T Astronomie	ARNOULT	T Électronique (Orsay)
PETIT	T Biologie maritime	CHAPPELLE	T Physique (Orsay)
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique	DELANGE	T Mathématiques (Orsay)
GALLIEN	T Embryologie	DENY	T Mathématiques Gén. Orsay
EICHHORN	T Botanique	GERMAIN	T Mécan. théor. des fluides
DE CUGNAC	T Biologie Végétale (SPCN)	LUCAS G.	T Géologie
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	ALLARD	T Chimie Physique
THIELLER	T Physique du Globe	BERTHELOT	T Phys. Fondamentale des hautes Énergies (Orsay)
L'HERITIER	T Biologie Générale (Orsay)	BRICART	T Météorologie et phys. de l'atmosphère
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay)	Mme ALBE-FESSARD	T Psychophysologie
PONCIN	T Mécanique Générale	FRIEDEL	T Physique des Solides (Ors)
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des Nombres	M. JULIA	T Études des Molécules naturelles complexes
QUELET	T Chimie Organique	LENDER	T Biol. Animale (SPCN) Orsay
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	MAGAT	T Physico-chimie des radio-éléments
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	Mlle QUINTIN	T Electrochimie
CUVILLIER	T Micropaléontologie	MONOD	T Chimie du métabolisme
JUNG	T Pétrographie	BEHOT	T Physiol. Anim. (Orsay)
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique	DE POSSEL	T Analyse numérique
WIEMANN	T Chimie organique et struc.	CHARLOT	T Chimie analytique
JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste (Orsay)	HAUSSINSKY	T Radiochimie
VASSY	T Physique de l'atmosphère	LEMEZ	T Physiol. Vég. BMPV (Orsay)
DESTOUCHES	T Théories Physiques	GUERIN	T Chimie M.P.C. (Orsay)
AMIEL	T Chimie générale	CHATELET M.	T Chimie (P.C.B.)
HOCART	T Minéralogie et Cristallog.	JEAN	T Physique Nucléaire (Orsay)
J.P. MATHIEU	T Physique (Optique)	MATTLER	T Physique S.P.C.N.
COUTEAUX	T Biologie animale (P.C.B.)	MICHEL L.	T Phys. Théor. des Htes Énergies (Orsay)
MAY	T Zoologie (Orsay)	BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
CHOUQUET	T Théorie des fonctions et Topologie	BERTIN	T Électronique (Orsay)
FELDMANN	T Biologie Végétale marine	BOUSSIÈRES	T Chimie des Radioéléments (Orsay)
GUINIER	T Physique des Solides (Orsay)	Mme COUTURE	T Thermodynamique et Méc. Physique
JOST	T Physiologie comparée	ELLENBERGER	T Géologie appl. s/le terr.
FORTET	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique	FRANC	T Biol. Animale (P.C.B.)
SCHWARTZ	T Calcul diff. et intégral	SCHNELL	T Botanique tropicale (Orsay)
CHOUARD	T Physiologie Végétale	STOLKOWSKI	T Physiologie générale
MALAVARD	T Aviation (Techn. Aéronaut.)	ACHER	T Chimie Biol. (Orsay)
BRELOT	T Calcul diff. et intégral	BAUDOUIN	T Biologie animale P.C.B.
NORMANT	T Synthèse organique générale	BEAUMONT	T Biologie animale SPCN
BENARD	T Chimie Minérale	BLAMONT	T Géophysique ionosphère
BUVAT	T Botanique (E.N.S.)	BOURREAU	T Botanique
DUCUE	T Statistiques Mathématiques	CURIE D.	T Physique (M.G.P.)
SOULAIRAC	T Psychophysologie	DURAND-DELGA	T Géologie
ULRICH	T Physiologie Végétale	FREON	T Chimie organique (Orsay)
MARECHAL	T Optique théorique et Appl.	HELLER	T Physiologie végétale
KIRRMANN	T Théories Chimiques	TORTRAT	T Calcul des Probabilités
CHADEFAUD	T Botanique	CAILLEUX	T Géologie (S.P.C.N.)
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutri.	MAGNAN	T Physique (S.P.C.N.)
SALEM	T Mathématiques générales	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appl. à la Chim. Théor. et à la Phys. Nucléaire
LELONG	T Appl. de l'analyse à la géométrie	Mlle FOURCROY	T Biol. Végétale (SPCN)
DEVILLERS	T Anatomie et Histologie Comp.	Mme CHOQUET-BRUHAT	T Méc. Analytique et Méc. céleste
EHRESMANN	T Topologie Algébrique	Mlle VEIL	T Physiologie Générale
FRANÇON	T Physique (S.P.C.N.)	LWOFF	T Microbiologie
GLANGEAUD	T Géographie phys. et Géologie dynamique	SIESTRUNK	T Méc. Phys. et Expér.
GODEMENT	T Mathématiques (M.P.C.)	LACOMBE	T Métallurg. des métaux Nucl.
PISOT	T Tech. Mathém. de la Phys.	BROCHARD	T Physique P.C.B. (Orsay)
ROCH	T Géologie	CABANNES	T Mécanique générale
SCHATZMAN	T Astrophysique	LESIEUR	T Mathématiques MPC (Orsay)
TERMIER	T Paléontologie stratig.	MAZET	T Mécanique générale (Orsay)
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	CAINE	T Géographie phys. et Géol. Dynamique
LENNUIER	T Physique (M.G.P.)	COMOLET	T Mécanique des Fluides
RIZET	T Génétique (Orsay)	CORABEUF	T Physiologie Animale
ROUTHIER	T Géologie appliquée	DELLOUE	T Physique de l'exosphère
Mme TONNELAT	T Physique Théorique	GORENFLOT	T Botanique II (Orsay)
DEKIMER	T Mathématiques (M.P.C.)	HOUILLEON	T Biologie Animale P.C.B.
SOUCHAY	T Chimie générale	JULLIEN J.	T Chimie P.C.B.
AIGRAIN	T Electrotechnique gén.	MALGRANGE	T Tech. Math. de la Phys.
BRUSSET	T Chimie systématique	OLIVIER	T Antropologie
M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)	NOZÉAN	T Botanique II (Orsay)
Mme CHAIX	T Chimie biologique	BLANC-LAPIERRE	T Physique ENS. (Orsay)
Mme HUREL-PY	T Biologie Végétale (PCB)	CHEVAUGÉON	T Botanique (Orsay)
PIAUX	T Chimie (M.P.C.)	KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
BRUN	T Méc. théorique des Fluides	SAMUEL	T Mathématiques ENS féminine
LIDERER	T Chimie biologique	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)
Mme DUBREIL	T Mathém. (Agrégation)	THIRY	T Mécanique céleste

Secrétaire Général R. POULLAIN



CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PRODUITS D'ADDITION DE L'ANHYDRIDE MALÉIQUE AVEC L'ACIDE OLÉIQUE ET DE CERTAINS DE LEURS DÉRIVÉS

I. — INTRODUCTION

A. — Généralités

Depuis des années la réaction entre l'acide ou l'anhydride maléique et la colophane a permis de fabriquer des résines particulières. Cette réaction porte sur l'acide abiétique contenu dans la colophane par le mécanisme classique de la synthèse diénique [1].

L'idée d'introduire l'anhydride maléique dans la molécule des huiles siccatives remonte aux environs de 1935; la fixation de l'anhydride maléique sur une huile siccative insaturée (lin, soja) conduit à des huiles modifiées, présentant des qualités intéressantes pour l'industrie des peintures et des vernis. De même les produits d'addition de l'anhydride maléique sur les acides d'huile de baleine, utilisés comme plastifiants du chlorure de polyvinyle ont présenté un intérêt industriel. On a reconnu d'ailleurs que l'anhydride maléique se fixait aussi sur les huiles insaturées à systèmes non conjugués. L'addition d'un groupe dicarboxylique au milieu d'une chaîne d'acide gras non saturé conduisant à un corps possédant trois fonctions acides et une liaison éthylénique présente

aussi un intérêt scientifique indéniable : ils peuvent être par exemple à l'origine de la préparation d'un grand nombre de substances macromoléculaires.

B. — Travaux antérieurs

1°) *Travaux sur les huiles siccatives insaturées*

D'innombrables brevets et publications traitent des produits d'addition de l'anhydride maléique sur les huiles siccatives. Bien que ce sujet ne fasse pas l'objet direct de cette étude, nous signalons les travaux les plus importants dans ce domaine; la plupart de ces publications sont avant tout d'intérêt industriel.

En 1937, BEVANT et Tervet [2] ont signalé que l'huile de lin et d'autres huiles, sans doubles liaisons conjuguées, peuvent donner avec l'anhydride maléique à 200 °C des produits d'addition capables d'être employés dans les peintures et les vernis. Quelques années après, GLOKER a cité des résultats intéressants [3] dans un brevet : l'importance de ce dernier consiste en la fixation de l'anhydride maléique sur les huiles siccatives sans doubles liaisons conjuguées.

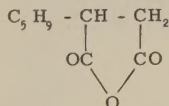
Parmi les études les plus sérieuses sur ce sujet, on

peut noter celle de WHEELER et ses collaborateurs [4] qui a confirmé que les esters d'acide gras insaturés et non conjugués réagissent avec l'anhydride maléique à 200 °C.

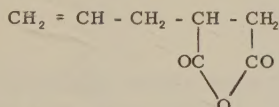
2°) Travaux sur divers produits éthyléniques

De nombreux brevets traitant de l'addition de l'anhydride maléique sur des produits possédant une seule double liaison ont été déposés; nous nous contenterons de citer les travaux les plus importants.

Un brevet hollandais [5] concernant la préparation d'acide et d'anhydride maléique, a été déposé en 1931; l'anhydride maléique réagit avec le pentène à 180 °C pendant 2 heures à l'autoclave; l'auteur envisage la formation d'anhydride amyène succinique.



HULTZSCH [6] a étudié la fixation de l'anhydride maléique sur des hydrocarbures terpéniques non conjugués et a supposé la formation d'une structure succinique. De même BINAPFL [7] a obtenu de l'anhydride benzylsuccinique par action de l'anhydride maléique sur le toluène. Un travail remarquable a été effectué par ALDER et ses collaborateurs [8]. Ils ont fait agir l'anhydride maléique sur les hydrocarbures non saturés et dans le cas du propène la formule suivante a été proposée pour le produit d'addition.



Enfin, nous signalons également le travail de PETIT en 1959 [9]; l'auteur suppose que l'anhydride maléique se fixe aussi bien sur les systèmes conjugués que sur le groupement méthylénique en α d'une double liaison suivant les deux mécanismes possibles: réaction classique de DIELS-ALDER ou addition α méthylénique.

3°) Travaux sur les esters d'acide oléique

Le produit d'addition de l'anhydride maléique sur les esters d'acide oléique a été signalé par plusieurs auteurs. Quoique la plupart des brevets concernant ce sujet ne soient pas des études fondamentales de la question, nous devons citer les plus importants. La première étude a été effectuée par BICKFORD, KRANCZUNES et WHEELER [4]; ces auteurs ont obtenu des produits d'addition à partir des acides gras et de leurs esters avec l'anhydride maléique à 200 °C; la mesure d'indice d'iode (Wijs) au cours de la réaction entre l'anhydride maléique et des esters d'acide gras a été la seule méthode d'identification; ils supposent

que l'oléate de méthyle réagit avec l'anhydride maléique sans modification de la double liaison de la chaîne oléique. En 1946 ROSS, GEBHART et GERECHT [10] ont indiqué que l'anhydride maléique réagit sur l'oléate de méthyle en formant le dérivé succinique correspondant.

II. — PREPARATION DES REACTIFS NECESSAIRES A LA SYNTHESE DE L'ANHYDRIDE ET DE L'ACIDE SUCCINO-OLEIQUE

A. — Acide oléique

L'acide oléique commercial s'obtient à partir d'huile de sésame, d'huile de maïs, ou d'huile de coton. La détermination de l'indice d'iode effectuée sur un produit commercial met en évidence la présence d'impuretés assez importantes. Etant donné l'origine de l'acide oléique, ces impuretés sont principalement des acides saturés (acides palmitique et stéarique), des acides à insaturation plus forte que celle de l'acide oléique (acide linoléique et autres), des acides oxydés provenant de ces derniers, et parfois de petites quantités d'esters.

Au laboratoire, plusieurs procédés classiques permettent d'obtenir un produit chimiquement pur. La pureté relative des acides gras obtenus par certains procédés de séparation à partir de mélanges naturels, ne justifie pas la difficulté des méthodes employées: séparation des sels de plomb et de lithium [11], bromuration et débromuration de l'acide oléique.

Il est maintenant bien établi que la technique faisant appel aux sels de plomb ne permet que des séparations grossières; la bromuration de l'acide oléique, suivie de débromuration permet d'obtenir des acides ayant des indices d'iode théoriques mais donne des acides isomères mis en évidence par le spectre infrarouge.

De même les essais de distillation sous pression réduite ne sont pas concluants. Nous avons tenté de séparer de l'acide oléique pur, en utilisant une colonne à distiller de 120 cm de longueur, remplie d'un garnissage constitué par des anneaux de verre. L'opération a été tentée sous une pression de 4 mm de mercure. Les divers essais ont donné des résultats décevants.

1°) Préparation de l'acide oléique par cristallisation fractionnée

L'acide oléique utilisé au départ possède des caractéristiques suivantes:

Indice d'iode = 82 F = 20 °C $n_D^{20} = 1,4610$

— Un premier traitement élimine les esters éventuels par saponification à l'aide de potasse alcoolique, suivi d'acidification. Cette opération a été effectuée d'une façon classique [12] et sous un léger courant d'azote. Après avoir extrait à l'éther, les acides sont lavés, séchés et les solvants évaporés.

— La séparation peut se faire ensuite par refroidissement du mélange des acides dans l'acétone ou dans l'éther de pétrole [13]. L'opération a été effectuée par refroidissement d'une solution des acides dans l'acétone à la concentration de 7 %.

a) Cette solution a été placée dans un thermostat jusqu'à -10°C pendant 8 heures sans aucune apparition de cristaux. L'addition de particules d'acides saturés ne provoque pas de cristallisation; cependant celle-ci s'amorce en abandonnant la solution pendant 1 h 30 à -20°C . Après 7 heures la partie solide est filtrée, dissoute dans l'éther et lavée plusieurs fois à l'eau distillée. Cette fraction, après évaporation du solvant permet de séparer une partie de produit solide (S).

b) Le filtrat F_1 a été ensuite refroidi à -30°C . Au bout de 6 heures une autre fraction solide S_1 a été récupérée.

c) De la même manière le filtrat F_2 a été refroidi jusqu'à -40°C , l'acide gras obtenu dans ces conditions se présente à la température ambiante sous la forme d'un liquide.

d) En portant à $-57,5^{\circ}\text{C}$ le filtrat F_3 , une deuxième fraction d'acide liquide a été isolée.

e) Le filtrat F_4 a été refroidi entre -72°C à -74°C . De la même façon une autre fraction S_4 a été récupérée.

f) Enfin pour récupérer la partie incristallisable, le solvant du dernier filtrat a été évaporé et une dernière fraction liquide a été récupérée. Le tableau et le schéma suivants résument les résultats observés, sur les différentes fractions obtenues lors des opérations indiquées ci-dessus.

TABLEAU. — PURIFICATION DE L'ACIDE OLÉIQUE PAR CRISTALLISATION FRACTIONNÉE

N°	ECHANTILLON	ETAT A 0°	ETAT A 20°	n_D^t	n_D^{20}	II	POIDS EN g	POINT DE FUSION
I	Acide oléique commercial	solide	liquide	$n_D^{18,7} = 1,461\ 5$	1,461 0	82	—	20°
II	Acide oléique après saponification	solide	liquide	$n_D^{19,2} = 1,460\ 3$	1,459 9	82,8	—	16°
III	Produit cristallisé — 20°C S	solide	solide	—	—	15	4	—
IV	Produit cristallisé — 30°C S_1	solide	solide	—	—	25,4	7,6	—
V	Produit cristallisé — 40°C S_2	partiellement solide	liquide	$n_D^{19,4} = 1,460\ 5$	1,460 2	85,6	40	—
VI	Produit cristallisé — $57,5^{\circ}\text{C}$ S_3	liquide	liquide	$n_D^{19,5} = 1,460\ 3$	1,459 0	85,7	13	—
VII	Produit cristallisé — 72°C S_4	liquide	liquide	$n_D^{15,5} = 1,461\ 4$	—	90	10	$13,2$
VIII	Produit résiduel S_5 incristallisable	liquide	liquide	$n_D^{20,5} = 1,469\ 4$	1,469 4	103,6	20	

Produits de cristallisation fractionnée d'une solution à 7 % dans l'acétone de 100 g d'acide oléique.

Les mesures d'indice de réfraction, d'indice d'iode et de point de fusion, effectuées sur les différentes fractions obtenues, montrent que la fraction S_4 cristallisée à -72°C se rapproche le plus de l'acide oléique pur.

ACIDE OLÉIQUE	THÉORIQUE	EXPÉRIMENTALE
Indice d'iode	89,87	90
Point de fusion ...	13-13,2 $^{\circ}\text{C}$ (14)	13,2 $^{\circ}\text{C}$
Indice de réfraction	$n_D^{15} = 1,461\ 4$ (15)	$n_D^{15,5} = 1,461\ 4$

2°) Purification de l'acide oléique par formation du complexe urée-acide

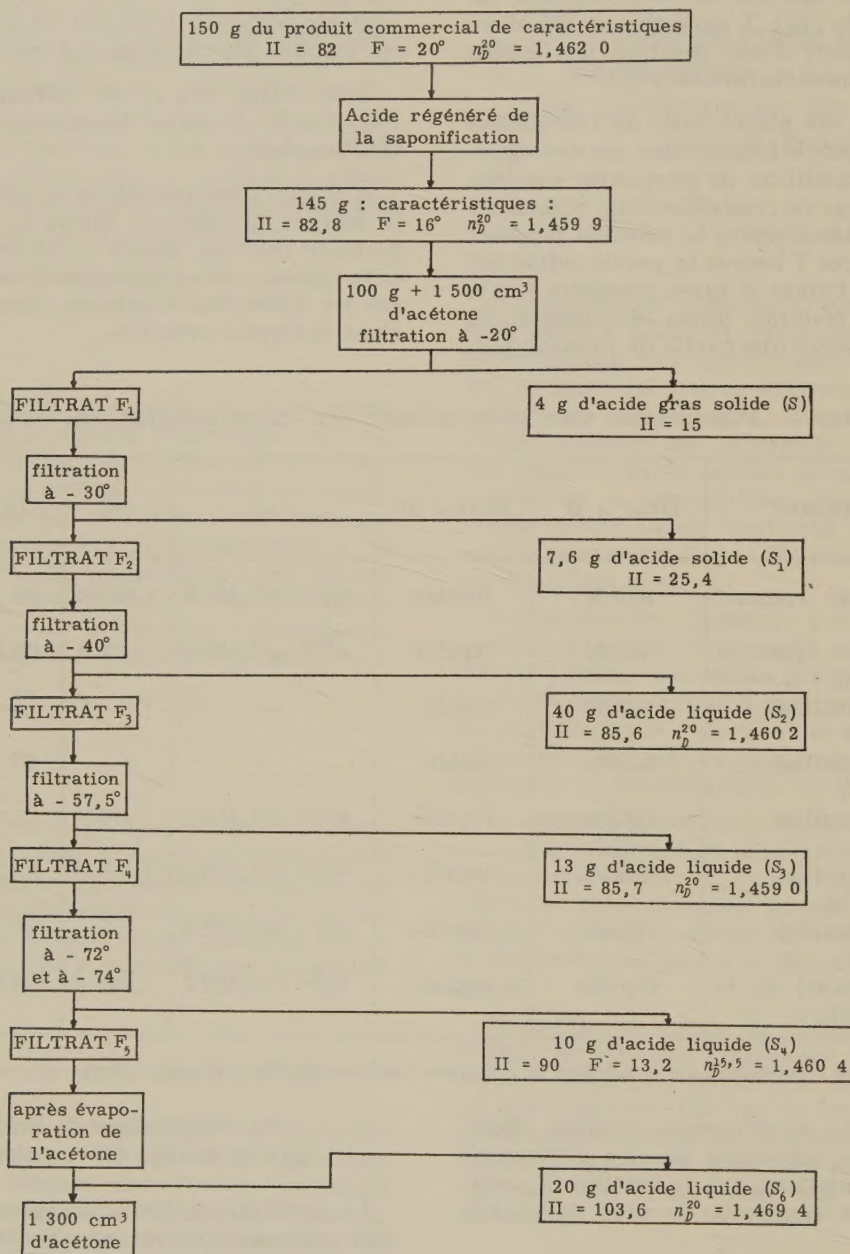
La purification des acides gras par l'urée en solution méthanolique est un procédé intéressant, et il est maintenant courant de séparer l'acide oléique des acides polyinsaturés et des acides saturés par formation du complexe de l'urée dans des conditions de concentration bien déterminées.

Le travail de SCHLENK et HOLMAN [16] a montré que le complexe urée-acide gras est d'autant plus stable que la chaîne est plus saturée, pour une même

longueur de chaîne. Dans notre cas, les acides gras constituant le produit de départ ne se différenciant que par leur insaturation, le problème se trouve simplifié.

De plus, cette différence d'insaturation entraînant de grosses différences dans certaines propriétés, permettra d'effectuer la séparation avec un rendement supérieur à ceux obtenus par d'autres procédés.

SCHEMA DE PURIFICATION DE L'ACIDE OLEIQUE COMMERCIAL
PAR CRISTALLISATION FRACTIONNEE



MODE OPÉRATOIRE

Premier essai. — L'opération a été effectuée dans un ballon contenant 4 l de méthanol et 400 g d'acide oléique commercial d'indice d'iode 67. Après avoir

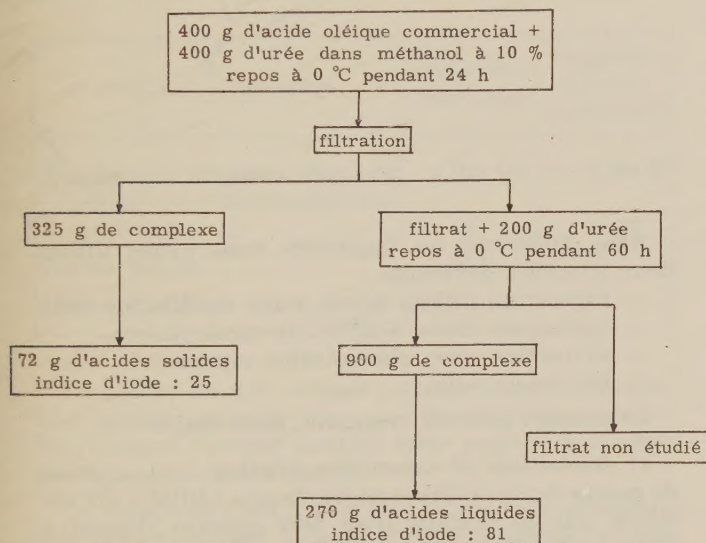
ajouté 400 g d'urée le mélange a été porté à la température du reflux pendant 30 minutes. Une première cristallisation a été faite à 0 °C après un repos de 24 heures, le complexe a été essoré sous vide, lavé abondamment avec du méthanol et décomposé par

l'eau chaude. Les acides extraits à l'éther ont été lavés plusieurs fois à l'eau distillée. 72 g d'acide solide d'indice d'iode 25 ont été ainsi séparés.

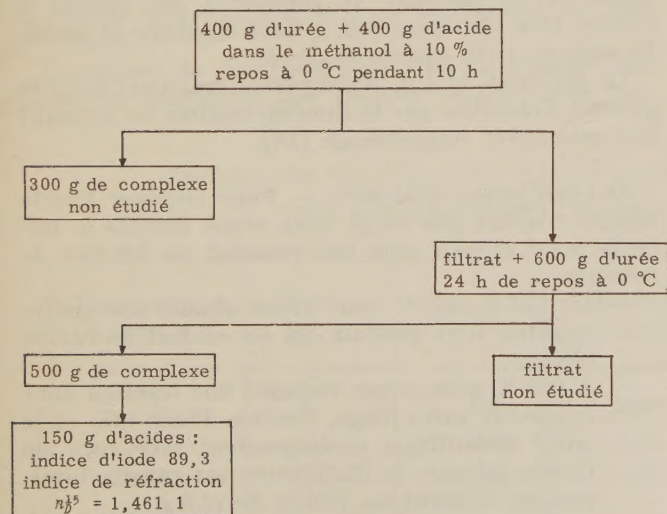
Pour respecter un pourcentage d'urée de l'ordre de 10 %, 200 g de celle-ci ont été ajoutés au filtrat et le mélange a été porté à ébullition pendant 30 minutes. Après 60 heures, 900 g de complexe permettent d'obtenir 270 g d'acides liquides d'indice d'iode 81.

Du fait que l'acide linoléique contenu dans le mélange initial peut se trouver entraîné si la température est inférieure à 0 °C, l'expérience n'a pas été poursuivie à température plus basse.

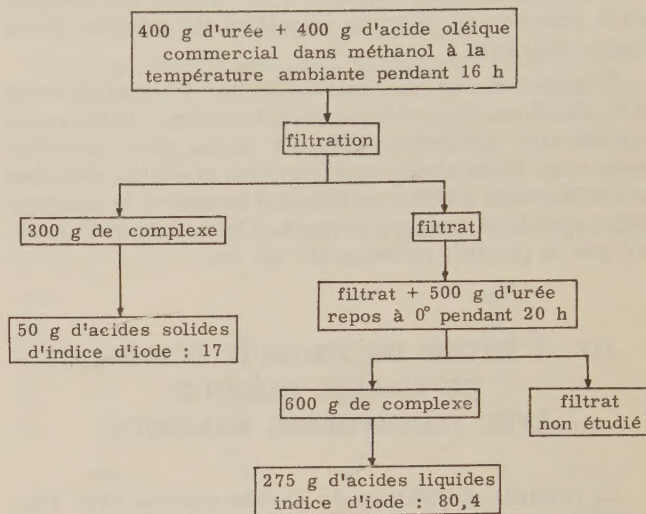
Les différentes fractions isolées ont été distillées sous 15 mm de mercure. Le schéma suivant résume les résultats obtenus.



Deuxième essai. — L'opération a été reprise d'une façon analogue en effectuant la première étape de la cristallisation à la température ambiante. Le schéma suivant résume les résultats obtenus.



Troisième essai. — N'ayant pu séparer de l'acide oléique pur par les deux opérations précédentes, une troisième tentative a été faite sur l'acide oléique concentré, obtenu dans les deux essais précédents. Pour que les acides gras cristallisent, nous avons dû cette fois-ci refroidir la solution jusqu'à la température à 0 °C. L'opération a été effectuée d'une façon identique et les résultats trouvés sont résumés sur le schéma suivant.



L'acide oléique ainsi séparé, d'indice d'iode 89,3 et d'indice de réfraction $n_D^{15} = 1,461 1$ correspond aux constantes habituelles. Néanmoins il n'est pas entièrement exclu qu'il contienne encore une faible quantité d'impuretés telles que des traces d'acide linoléique.

Les expériences effectuées indiquent que la précipitation des acides gras par l'urée en solution dans le méthanol peut être rendue sélective pour l'un ou l'autre des acides gras présents dans le mélange, en faisant varier les conditions de température et de concentration.

Du fait qu'à 0 °C la formation du complexe d'une partie d'acide oléique avec l'urée se réalise en même temps que la cristallisation des acides solides, il est préférable d'effectuer la première cristallisation à la température ambiante.

REMARQUE. — Les résultats obtenus sur les différents acides commerciaux prouvent qu'ils contiennent une grande partie d'acides solides et également des acides polyinsaturés. Le rendement de la purification dépend à la fois du procédé employé et de la pureté toute relative du produit de départ.

La purification par cristallisation fractionnée a permis de séparer de l'acide oléique très pur. Cette technique est très délicate; elle nécessite l'emploi d'une température très basse (— 70 °C), et le rendement est très faible.

La séparation par formation du complexe avec l'urée, permettant d'isoler un acide oléique de pureté suffisante, est une méthode plus simple. Cette dernière méthode, donnant un bon rendement, présente de ce fait un plus grand intérêt pratique que la cristallisation fractionnée.

B. — Anhydride maléique

L'anhydride maléique qui a été utilisé est un produit commercial dont la pureté a été vérifiée de la façon suivante.

L'indice d'acide est déterminé par une solution de 6 % d'anhydride maléique dans le xylène. Après avoir ajouté une quantité suffisante d'eau pour transformer tout l'anhydride maléique en acide, la solution a été chauffée à reflux pendant 3 heures et le mélange titré par de la potasse normale. Cette mesure a prouvé que le produit commercial est pur.

III. — ETUDE DU PRODUIT D'ADDITION DE L'ACIDE OLEIQUE AVEC L'ANHYDRIDE MALEIQUE

Le produit d'addition de l'acide oléique avec l'anhydride maléique a été signalé par WHEELER [4]. Nous avons fait une étude systématique de la préparation de ce produit d'addition en faisant varier les différents facteurs : nature du catalyseur, température et temps de réaction. Le produit obtenu a été purifié par divers moyens.

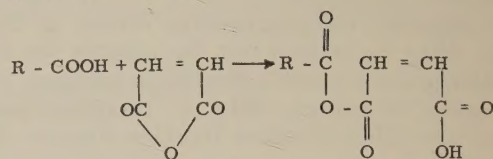
A. — Synthèse de l'anhydride succino-oléique

La préparation de l'anhydride succino-oléique a été effectuée par action de l'acide oléique pur, du type (S_4) sur l'anhydride maléique, sous atmosphère d'azote à 220 °C. L'expérience a été conduite dans un ballon de un litre à quatre tubulures, muni d'une ampoule à brome, d'un agitateur puissant, et un réfrigérant ascendant, muni d'une garde de chlorure de calcium. La réaction s'est effectuée avec un excès de 30 % d'anhydride maléique par rapport à la quantité stoechiométrique. Au cours de la réaction, la viscosité du milieu réactionnel s'accroît, ainsi que la coloration qui devient brun foncé. L'agitation a été poursuivie pendant 6 heures.

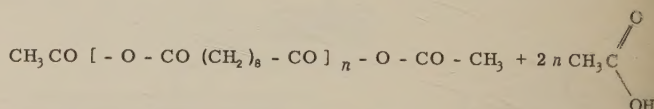
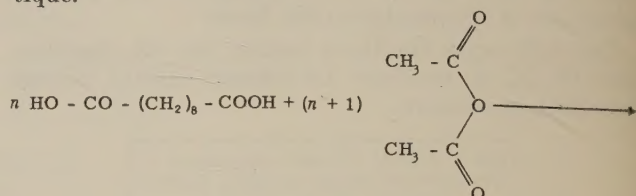
B. — Purification de l'anhydride succino-oléique

La réaction n'étant pas complète, le produit final contient encore de l'acide oléique et de l'anhydride maléique. De plus, le produit d'addition peut être accompagné de produits secondaires qui peuvent provenir de la formation d'une fonction anhydride mixte

entre la fonction acide de l'acide oléique et l'une des fonctions acides de l'anhydride maléique suivant le mécanisme



WILL et CAROTHERS [17] mentionnent une réaction semblable entre l'acide sébacique et l'anhydride acétique.



Afin d'éliminer les impuretés nous avons utilisé deux procédés différents :

- extraction à l'eau suivie d'une distillation ordinaire puis d'une distillation moléculaire;
- extraction avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium.

Le premier procédé comprend trois étapes.

1) *Barbottage et extraction à l'éther.* — Une grande partie de l'anhydride maléique non utilisé a été éliminée par barbottage d'un fort courant d'azote à 200 °C. Afin d'extraire complètement l'anhydride maléique, soit libre, soit provenant de corps secondaires (anhydride mixte), 19 g du produit ont été chauffés pendant une heure, avec un excès d'eau pour transformer tout l'anhydride maléique en acide maléique. Après refroidissement, le produit a été extrait à l'éther, lavé plusieurs fois à l'eau distillée et séché. Le solvant a été ensuite évaporé.

La présence de 1 % d'anhydride maléique dans le produit s'identifie par la diméthylaniline en donnant une coloration rouge-orange [18].

2) *Distillation ordinaire.* — Pour éliminer l'acide oléique n'ayant pas réagi nous avons distillé le mélange ainsi obtenu sous une pression de 0,2 mm de mercure.

— De 144 à 200 °C nous avons obtenu une petite quantité d'un produit qui est en fait de l'acide oléique.

— A 200 °C nous avons recueilli une fraction dont le spectre infra-rouge, l'indice d'iode (87) et le point d'ébullition correspondent avec ceux de l'acide oléique; la distillation est ensuite interrompue laissant un résidu de 16,5 g.

3) *Distillation moléculaire.* — Afin de poursuivre la purification du produit d'addition nous avons fait une distillation moléculaire à partir de 10 g du résidu de la distillation précédente sous une pression de 10^{-4} mm de mercure : l'opération a été effectuée par un appareil du type C. G. R.

— A 100°C nous avons isolé 1 g d'un produit (fraction I), ayant un indice d'acide de 264, que nous n'avons pas pu identifier.

— La fraction II, 7,5 g, distillée à 150°C , comprend la partie principale, qui se présente sous la forme d'un liquide visqueux, brun jaunâtre, transparent, soluble dans l'acétone, le benzène et l'éther, et insoluble dans l'eau et l'hexane. Son indice de réfraction est de $n_D^{20} = 1,4796$. Ses données comparatives sont présentées par le tableau suivant.

PRODUIT D'ADDITION	VALEURS CALCULÉES	VALEURS EXPÉRI-MENTALES
Nombre de doubles liaisons déduit de l'hydrogénation catalytique	1	0,96
Indice d'iode	66,8	66
Indice d'acide	422	412

Le chiffre de 0,96 obtenu pour le nombre de doubles liaisons coïncide bien avec la structure prévue ; étant donné l'erreur relative faite lors de la mesure pouvant atteindre 4 à 5 %.

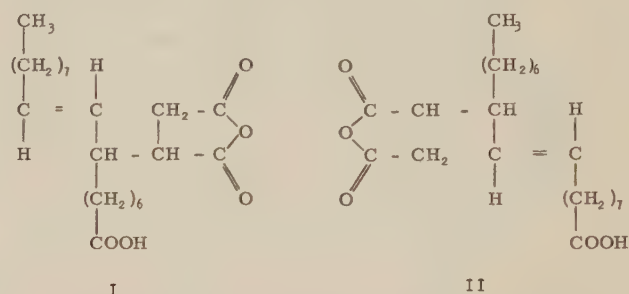
La valeur de l'indice d'acide, légèrement inférieure à la valeur calculée, s'expliquerait d'une part par une observation de PLIMER [19] qui a constaté un dégagement de gaz carbonique lors de l'addition de l'anhydride maléique sur les acides gras insaturés. Il suppose que l'anhydride carbonique provient d'une décarboxylation. Il est d'autre part possible que des anomalies interviennent lors de la réaction de neutralisation.

L'addition de l'acide oléique avec l'anhydride maléique est imputable aux doubles liaisons des deux

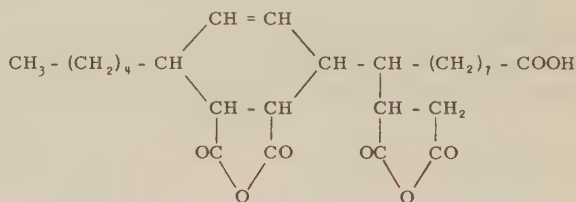
réactifs, puisque l'anhydride succinique ne réagit pas avec l'acide oléique. L'anhydride maléique se fixe sur le carbone en position α de la double liaison, soit du côté de la fonction acide, soit du côté opposé [4].

En comparant le nombre de doubles liaisons : 0,96, d'une part par hydrogénation catalytique et d'autre part par l'indice d'iode, 66, mesuré par la méthode de WIJS, la réaction a donc bien lieu par disparition de la double liaison de l'anhydride maléique. En effet, l'anhydride maléique s'hydrogène mais ne réagit pas avec le réactif de WIJS.

De même l'étude spectrale infra-rouge citée au chapitre suivant, confirme, d'une part, la disparition complète des bandes dues à la structure maléique et l'apparition de celles du cycle succinique et, d'autre part, l'isomérisation de la double liaison de la chaîne oléique en position trans. L'ensemble des résultats ainsi obtenus fait envisager les deux isomères suivants :



— Le résidu de distillation a un indice d'acide 460. L'augmentation de celui-ci dans cette fraction serait imputable à la présence d'une petite quantité d'acide linoléique dans le produit initial. L'acide linoléique donne naissance à un produit d'addition dont l'indice d'acide est plus élevé que celui provenant de l'anhydride succino-oléique [4].



TABEAU DES RÉSULTATS DE LA DISTILLATION SOUS PRESSION DE 10^{-4} mm Hg DU PRODUIT NON VOLATIL (RÉSIDU PROVENANT DE LA DISTILLATION ORDINAIRE)

DIFFÉRENTES FRACTIONS	POIDS EN g	E_b $^{\circ}\text{C}$	INDICE D'ACIDE	n_D^{20}	NOMBRE DE DOUBLES LIAISONS	INDICE D'IODE
I	1	100	264	1,465 0	—	—
II	7,5	150	412	1,479 6	0,96	66
Résidu	1	> 200	460	1,476 6	—	—

C. — ETUDE SPECTRALE INFRA-ROUGE DE L'ANHYDRIDE SUCCINO-OLEIQUE

Nous nous sommes appliqués à étudier par spectro-photométrie infra-rouge d'une manière systématique la marche de la réaction, les différentes fractions des produits intermédiaires et le produit final. L'identification du produit d'addition par cette méthode est aussi probante que par voie chimique.

Il est nécessaire de signaler les bandes spectrales I. R. correspondant aux anhydrides maléiques et succiniques de diverses origines et d'établir un étalonnage des bandes.

1) Les absorptions, relevées sur nos spectres, des anhydrides en solution dans le tétrachlorure de car-

bone sont : 699, 842, 890, 1 063, 1 282, 1 780 et 1 855 cm^{-1} pour l'anhydride maléique; 1 215, 1 707, 1 795 et 1 875 cm^{-1} pour l'anhydride succinique (fig. 1 et 2).

2) LECOMTE [20] a signalé les bandes 1 790, 1 848 et 1 782, 1 865 cm^{-1} correspondant respectivement aux anhydrides maléiques et succiniques.

3) D'autre part, nous avons effectué des spectres des anhydrides maléique et succinique en solution diluée dans l'acide oléique (sans réaction chimique). Les fréquences suivantes ont été enregistrées :

Anhydride maléique :

699, 842, 890, 1 785 et 1 857 cm^{-1} .

Anhydride succinique : 1 797 et 1 876 cm^{-1} .

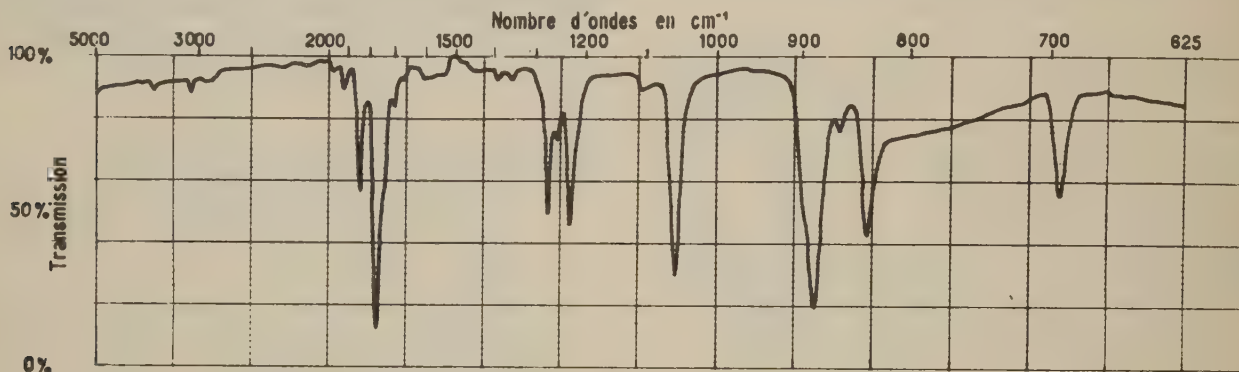


FIG. 1.

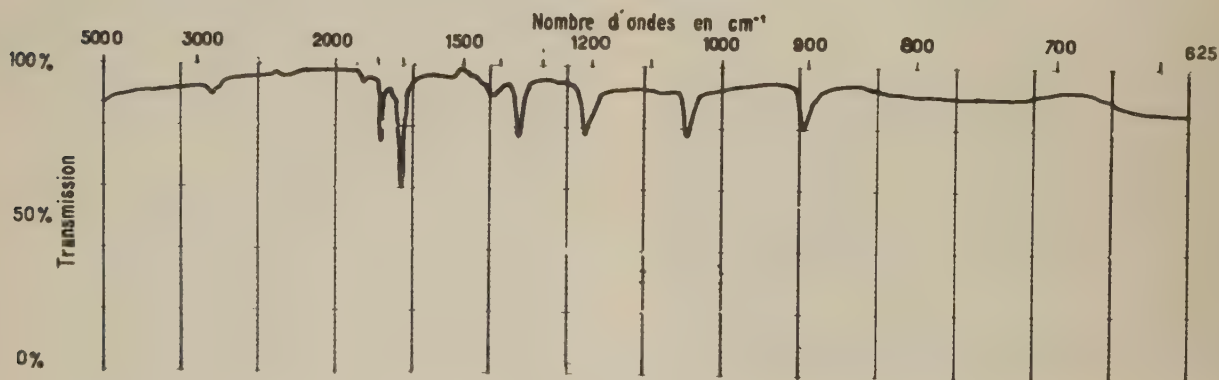


FIG. 2.

A partir de ces données nous pouvons constater :

a) qu'il y a une concordance parfaite entre les fréquences d'absorption en solution dans le tétrachlorure de carbone et en solution dans l'acide oléique (sans réaction chimique);

b) que l'on voit un faible écart avec les bandes signalées par LECOMTE [20], ceci peut s'expliquer par des différences dues aux solvants employés et par de petites erreurs instrumentales.

Fréquence d'absorption de divers produits de réaction

1) La comparaison des spectres de la série d'échantillons prélevés pendant la réaction de l'acide oléique avec l'anhydride maléique permet de constater la disparition partielle de ce dernier avec l'apparition d'un cycle semblable à celui de l'anhydride succinique. Les fréquences 699, 842 et 890 cm^{-1} , caractéristiques de l'anhydride maléique, diminuent considérablement en passant de l'échantillon n° VI (après 3 heures de chauffage) à l'échantillon n° XII (final), fig. 3 et 4.

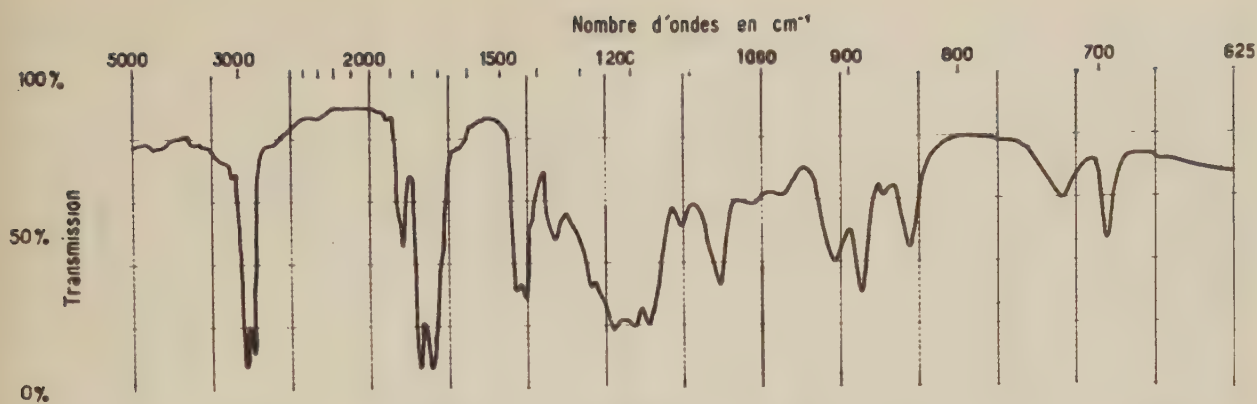


FIG. 3.

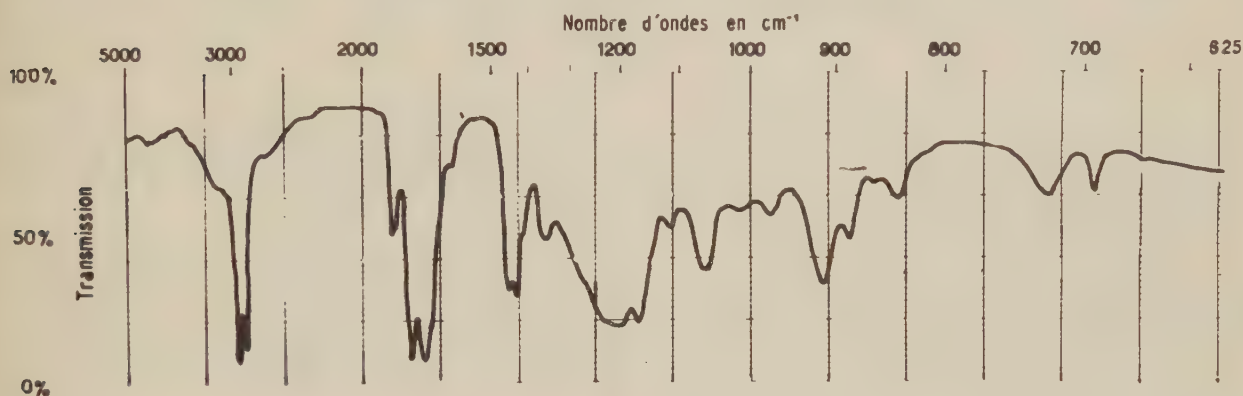


FIG. 4.

2) En outre, les fréquences 1 063 et 1 282 également typiques de l'anhydride maléique se voient affaiblies, nettement moins que dans le cas précédent. En revanche, on peut remarquer l'apparition des fréquences 1 295 et 1 707 typiques de l'anhydride succinique, surtout sur le spectre de l'échantillon n° XII.

3) Il est à noter qu'une bande à 974 cm^{-1} , devient relativement forte à la fin de la réaction. Il s'agit de la double liaison trans, comme l'indique LECOMTE [20], résultant de l'isomérisation de la chaîne oléique.

Etude spectrale de différentes fractions de distillation ordinaire du produit d'addition

1) Les spectres des deux premières fractions Eb_{0,2} 144-200 °C (fig. 6 et 7), ne montrent pas les bandes 1 785 et 1 857 cm^{-1} caractéristiques de l'anhydride maléique. Ces deux fractions sont constituées par de l'acide oléique.

2) Le spectre du résidu (fig. 8) montre une bande vers 1 857 cm^{-1} , qui peut être une bande d'absorption

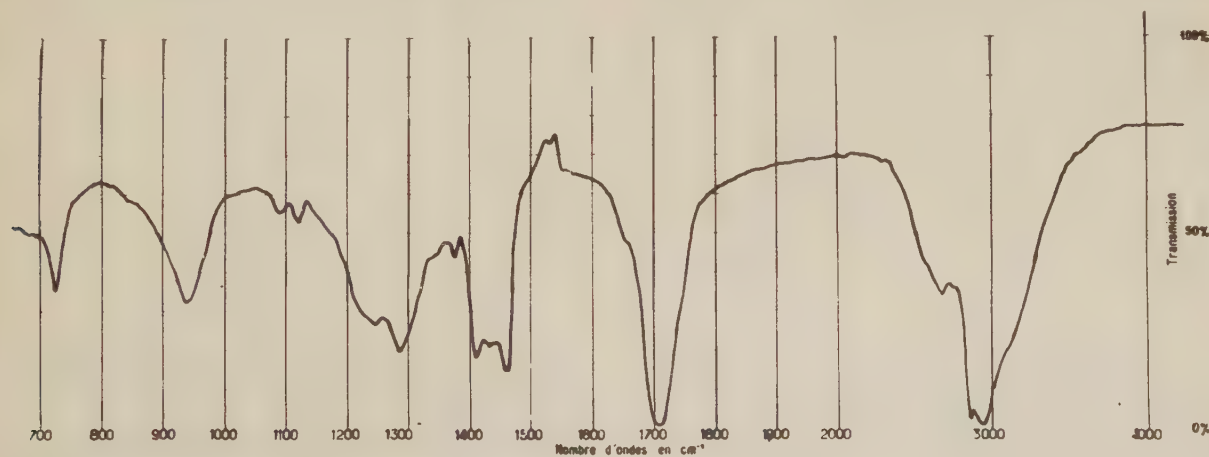


FIG. 5.

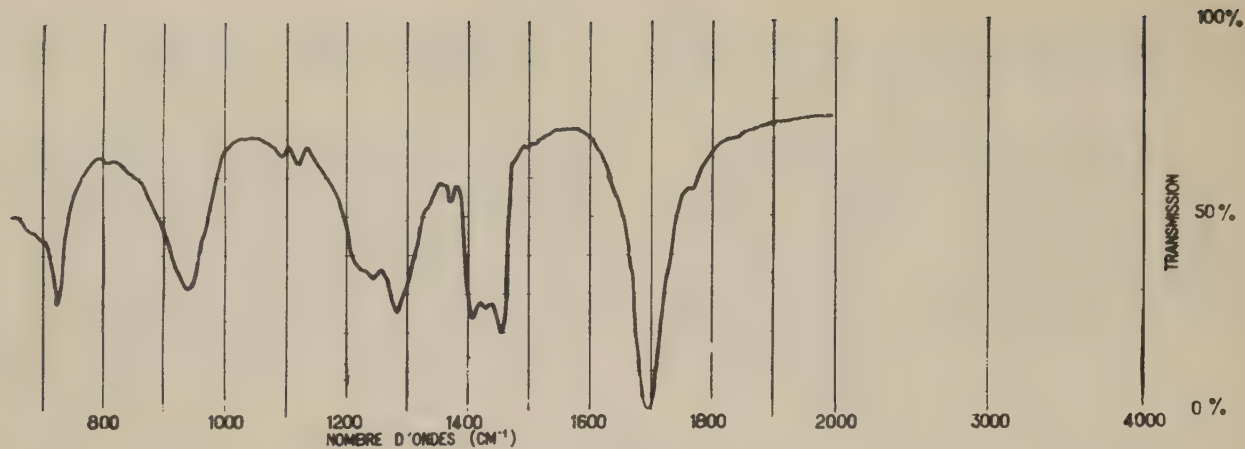


FIG. 6.

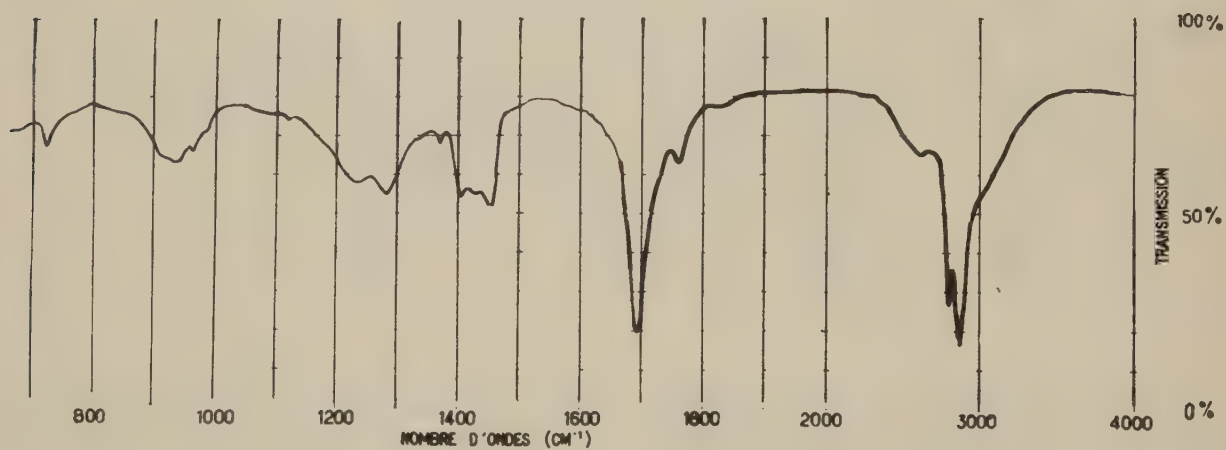


FIG. 7.

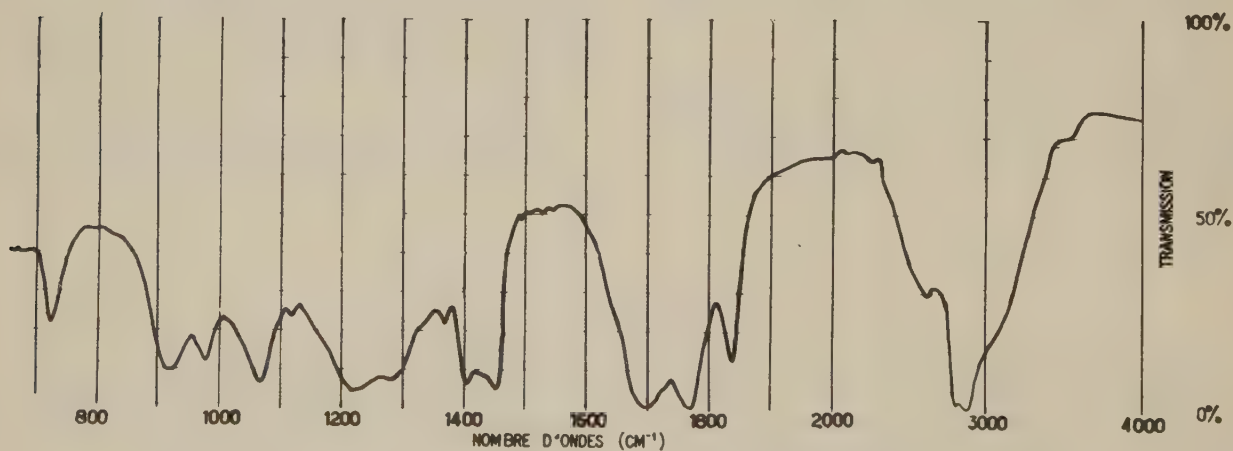


FIG. 8.

de l'anhydride maléique. Le spectre de ce produit hydrogéné totalement (fig. 9) ne montre plus cette absorption. Ceci prouverait l'existence de l'anhydride maléique chimiquement lié au produit non volatil. Il semble donc que la condensation est accompagnée de la formation de l'anhydride mixte envisagé précé-

demment. Afin d'éliminer l'anhydride maléique engagé sous cette forme, le produit a été hydrolysé (indiqué en détail plus haut).

Il est à noter que la bande d'absorption de l'anhydride mixte rend invisibles les bandes d'absorption du cycle succino-oléique.

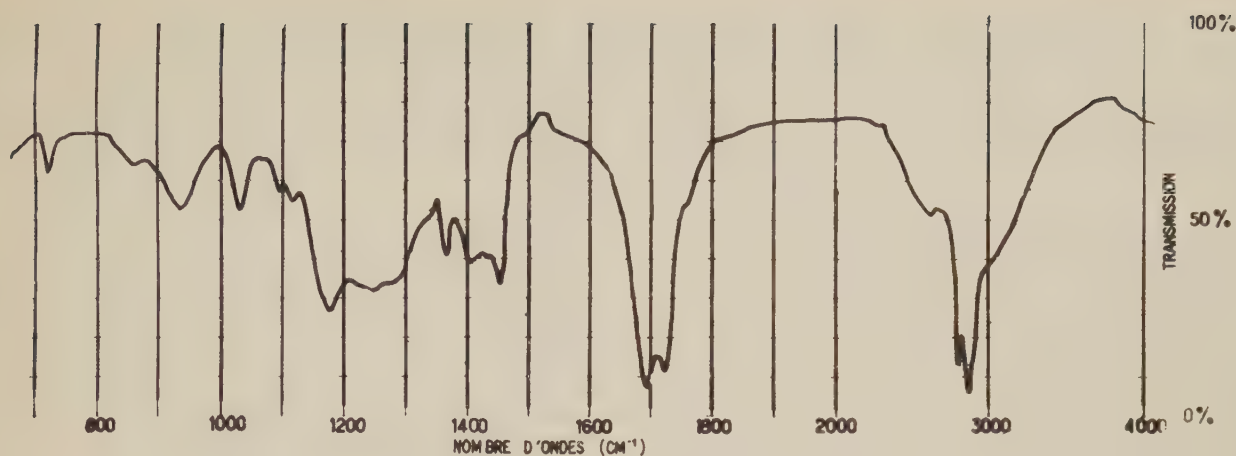


FIG. 9.

*Produit final obtenu par distillation moléculaire
provenant du résidu de la distillation ordinaire*
(fig. 10)

Les bandes relevées sur le produit distillé à 150 °C sous 10^{-4} mm de mercure confirment la pureté de ce dernier, indiquée précédemment par la voie chimique.

1) Disparition complète des bandes à 842, 890, 1757 et 1785 cm^{-1} caractéristiques de l'anhydride maléique.

2) Existence des bandes à 1797 et 1876 cm^{-1} caractéristiques de l'anhydride succinique.

3) L'existence de la bande à 1863 cm^{-1} plus typique de l'anhydride succinique que de l'anhydride maléique.

4) La fréquence 974 cm^{-1} , résultant de l'isomérisation de la double liaison en trans, est devenue très nette dans ce spectre.

5) Les absorptions à 1050 et 1228 cm^{-1} ne peuvent être interprétées, pouvant être dues aussi bien aux restes succiniques qu'aux restes maléiques.

D. — Technique et principe de la mesure du nombre de doubles liaisons par hydrogénation catalytique

La méthode générale consiste à déterminer le volume d'hydrogène absorbé par un échantillon pesé de la substance à étudier, dissous dans un solvant ne risquant pas de s'hydrogéner.

Le catalyseur utilisé est le palladium métallique obtenu à partir du chlorure de palladium déposé sur du charbon actif selon la méthode de Mozingo [21]. Le chlorure de palladium a été dissous dans l'acide chlorhydrique et la solution a été versée sur du charbon actif et les solvants ont été évaporés au bain-marie. Ce mélange préparé peut être conservé après broyage et homogénéisation.

Au moment de l'emploi, le catalyseur est mis en suspension dans de l'alcool et introduit dans la fiole à hydrogénation où s'effectue sa réduction.

Il est ensuite lavé à l'alcool, puis réintroduit dans la fiole. Le catalyseur ainsi préparé peut servir à dix essais sans observer une perte d'activité.

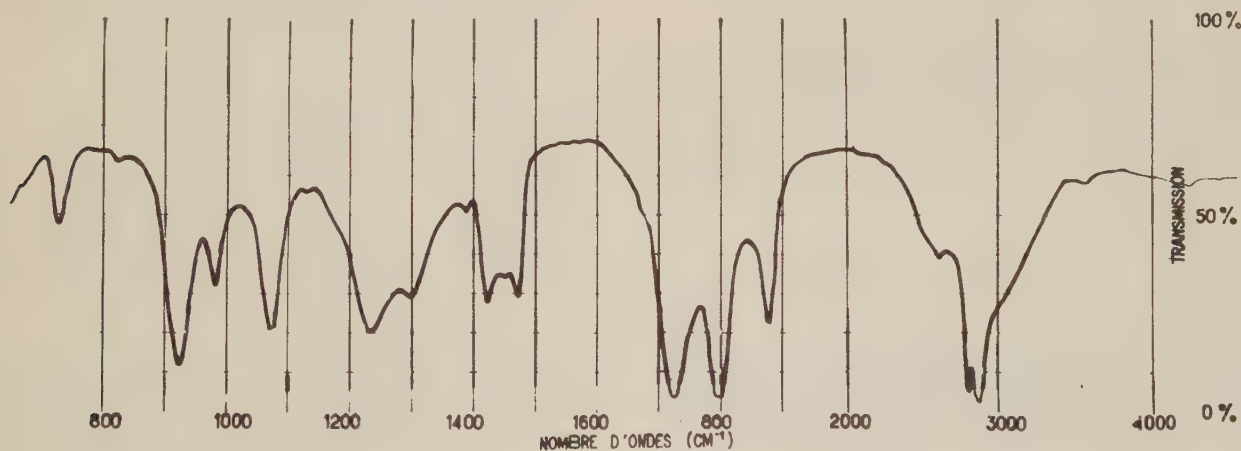
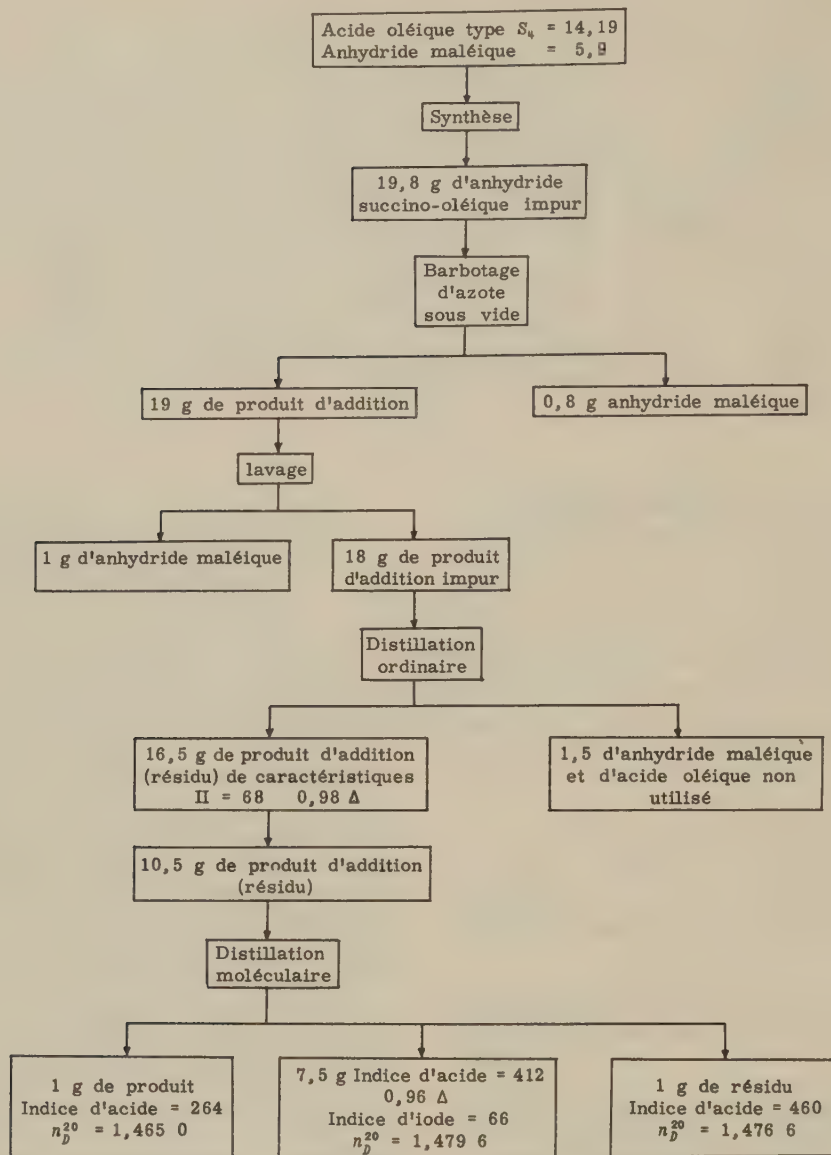


FIG. 10.

SCHEMA DE LA SYNTHESE ET DE LA PURIFICATION
DE L'ANHYDRIDE SUCCINO-OLEIQUE



L'appareil utilisé est représenté sur la fig. 11. Il est constitué [22] par :

— une fiole à hydrogénation A (Erlenmeyer à fond parfaitement plat, rodé, de 125 ml) dans laquelle est placé le catalyseur qui est maintenu en suspension par un agitateur magnétique ;

— l'allonge B, surmontant la fiole A est reliée au ballon C (100 ml) par deux tubulures rodées. Le produit à hydrogéner, dissous dans un solvant convenable (alcool éthylique), est introduit par le petit entonnoir qui surmonte le tube supérieur. La tubulure inférieure reliant le ballon à l'allonge permet de faire passer la solution dans la fiole à hydrogénation en inclinant l'appareil à 45°.

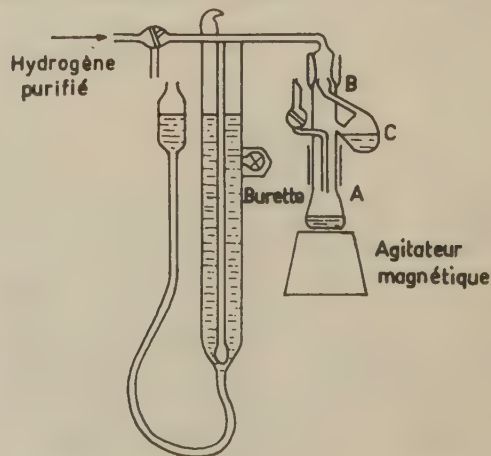


FIG. 11

Pour balayer la fiole à hydrogénation, avant la réaction, un troisième tube relié à un robinet est prévu. La burette de mesure est reliée d'une part par un robinet à trois voies à l'atmosphère et à une bouteille d'hydrogène, et d'autre part à l'allonge B. Elle est également en communication par sa base avec un réservoir de mercure.

Technique de la mesure. — Après avoir balayé l'appareil contenant le catalyseur par de l'hydrogène, le robinet de sortie est fermé. On remplit la burette d'hydrogène à la pression atmosphérique, le robinet d'arrivée d'hydrogène est alors fermé. Après avoir remonté le réservoir à mi-hauteur, la solution est versée dans la fiole en basculant l'appareil, qui est ensuite redressé. L'agitation est poursuivie tant que le niveau de la burette n'est pas constant. Après stabilisation du niveau, le volume d'hydrogène absorbé est noté.

Calcul. — Le nombre N de doubles liaisons d'une molécule du produit, qui est égal au nombre de molécules d'hydrogène absorbées par une molécule de la substance, est donné par l'équation

$$N = \frac{V \cdot M}{22\,400 \cdot m} \quad (1)$$

dans laquelle

M = masse moléculaire de l'échantillon,

m = le poids de l'échantillon pesé.

Les pressions, volumes et températures sont rapportés aux conditions normales par l'expression

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P' \cdot V'}{T'}$$

de sorte que la formule (1) peut s'exprimer

$$N = \frac{P' \cdot V' \cdot M \cdot T'}{P \cdot T \cdot m \cdot 22\,400}.$$

E. — Purification du produit d'addition par une solution aqueuse de bicarbonate de sodium et préparation de l'acide succino-oléique

Devant les difficultés expérimentales que présente la distillation moléculaire effectuée lors de la préparation précédente, nous avons tenté de purifier le produit d'addition par extraction avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium. Cette méthode, très simple, nous a permis de séparer d'une façon convenable, un produit chimiquement pur. Le processus est le suivant.

1) *Barbotage.* — Cette étape a été conduite de façon similaire à la première purification par barbotage sous un fort courant d'azote. Transformation de l'anhydride maléique, qui n'a pas réagi, en acide ma-

léique par addition d'une quantité suffisante d'eau et chauffage, puis extraction à l'éther.

2) *Extraction à l'eau bicarbonatée.* — Pour la séparation des triacides (produit d'addition) du monoacide (acide oléique), le produit a été traité de la manière suivante.

Les triacides ont été séparés du monoacide en traitant la solution étherée des acides par une solution de bicarbonate de sodium; le sel de sodium des triacides passe dans la phase aqueuse, tandis que l'oléate de sodium reste en solution dans l'éther. 60 g de produit d'addition ont été dissous dans 400 ml d'éther. Après avoir ajouté 300 ml d'une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à 15 %, le mélange a été transféré dans une ampoule à décanter. Après agitation énergique, la partie inférieure (solution aqueuse) dans laquelle les sels des triacides sont en solution, a été séparée. Celle-ci a été lavée à plusieurs reprises par de l'éther afin d'éliminer les traces d'oléate de sodium, puis les triacides ont été décomposés par l'acide chlorhydrique 3N. A la suite d'une nouvelle extraction à l'éther, lavage à l'eau, séchage et évaporation du solvant, les polyacides ont été isolés.

Etude de l'acide succino-oléique (triacide)

C'est un liquide très visqueux, brun, transparent, soluble dans le benzène, l'éther, l'acétone, l'alcool et le tétrachlorure de carbone et insoluble dans l'eau et l'hexane. Ses constantes comparatives sont

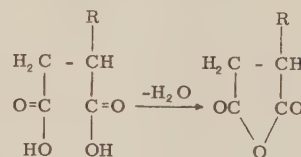
	VALEURS CALCULÉES	VALEURS TROUVÉES
Indice d'iode	63,6	62,2
Indice d'acide	442,3	416
n_D^{20}	—	1,483 7

Composition élémentaire pour $C_{22}H_{38}O_6$:

Calc. ... C % = 66,29 H % = 9,59

Tr. C % = 65,26 H % = 9,66

Le léger déficit de la teneur en carbone est dû à des traces d'humidité dont l'élimination n'a pas été réalisable sans que se produise une déshydratation partielle des fonctions acides en fonction anhydride.



A cet effet, nous nous sommes proposé d'éliminer l'humidité, d'une part azéotropiquement par le benzène, et d'autre part, par distillation simple en présence d'anhydride phosphorique.

Toutes ces tentatives nous ont conduit à une anhydrisation partielle donnant un produit dont la teneur en carbone dépasse celle de la théorie pour se rapprocher de celle de l'anhydride succino-oléique.

Analyse élémentaire comparative de l'anhydride succino-oléique et de l'acide succino-oléique déshydraté.

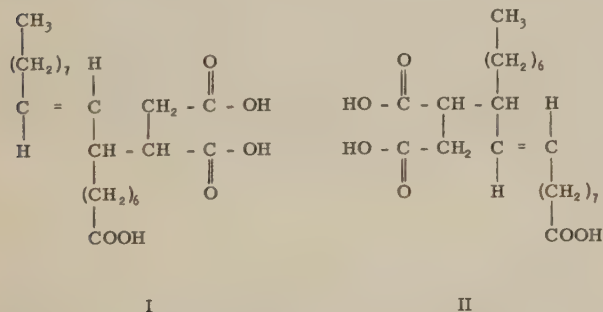
Anhydride succino-oléique :

Calc. C % = 69,44 H % = 9,52

Acide succino-oléique déshydraté :

Tr. C % = 68,35 H % = 9,75

L'ensemble des résultats ainsi obtenus et les arguments donnés plus haut nous font envisager les formules structurales suivantes :



F. — Influence du temps de réaction et de la température

Afin de déterminer les conditions optimales de fixation de l'anhydride maléique sur l'acide oléique, plusieurs échantillons du produit d'addition ont été préparés en faisant varier la température et le temps de réaction, tous ces produits ont été obtenus sans emploi de catalyseur.

1) Nous avons effectué trois essais à des températures de 180, 210 et 240 °C avec un même temps de réaction de 6 heures. Les rendements correspondants sont respectivement de 40, 45 et 51 %.

2) Nous avons fait trois expériences à une température de 200-210 °C en faisant varier le temps de réaction de 4 à 10 heures. Les rendements correspondants dans ces conditions sont de l'ordre de 42, 46 et 55 %.

Les résultats obtenus sont exposés dans les tableaux suivants.

RENDEMENT EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE
PENDANT 6 HEURES DE CHAUFFAGE

Température	180 °C	210 °C	240 °C
Rendement %	40	45	51

RENDEMENT EN FONCTION DU TEMPS DE RÉACTION
à 200-210 °C

Temps de réaction.	4 h	6 h	10 h
Rendement %	42	46	55

D'autre part la réaction peut être faite en présence de différents catalyseurs tels que certains acides [23].

Nous avons effectué différentes opérations en utilisant de l'acide formique, de l'acide phosphorique et de l'acide chlorhydrique. Les résultats obtenus montrent qu'on peut diminuer le temps de réaction en employant des acides minéraux tels que l'acide phosphorique et l'acide chlorhydrique : le rendement peut atteindre ainsi 80 %.

Nous constatons que le taux de fixation le plus élevé est obtenu en chauffant à 240 °C pendant 10 heures, mais déjà au bout de 4 heures la plus grande partie de l'anhydride maléique est fixée. Cependant le produit obtenu à cette température est plus visqueux que lors des autres essais : il se peut que l'élévation de température provoque une polymérisation partielle du produit.

Les observations ci-dessus montrent que la meilleure méthode consiste à opérer à une température de 220 °C pendant 6 heures, en présence d'acide chlorhydrique ou d'acide phosphorique comme catalyseurs.

G. — Conclusion

— L'acide oléique et le produit d'addition étant facilement oxydables, il est nécessaire de prendre certaines précautions pendant la réaction ainsi que pour toutes les opérations suivantes qui doivent être effectuées sous courant d'azote.

— La séparation du produit d'addition par distillation moléculaire nécessite des installations dont l'utilisation est très délicate, cependant celle-ci a permis de séparer un produit très pur et d'éliminer les dimères et trimères éventuellement présents.

— La purification par extraction avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium est très facile à réaliser. Cette méthode a fourni directement un produit d'addition à trois fonctions acides ; mais le produit obtenu est moins pur que celui obtenu par le premier procédé.

— Le produit d'addition ainsi isolé comporte : soit une fonction acide libre et un groupement anhydride, susceptible de donner naissance à deux nouvelles fonctions acides, soit directement trois fonctions acides.

— Dans tous les cas la liaison éthylénique est présente. La réactivité d'un tel corps, selon la notation de KIENLE, devrait être 4 au maximum. Une telle fonctionnalité lui confère donc un intérêt spécial pour la préparation des polyesters insaturés, soit qu'il agisse

par des réactions d'estérification avec ses fonctions acides, soit qu'il réagisse par sa double liaison dans des réactions de polymérisation. Ces propriétés seront étudiées plus loin.

H. — Vérification de l'indice de Diène (Diels-Alder) en présence d'acide oléique

La fixation de l'anhydride maléique sur l'acide oléique fait penser qu'une vérification de la méthode de mesure de « l'indice de diène » serait souhaitable. En effet, si dans les conditions où l'on effectue « l'indice de diène » il peut y avoir réaction entre le cycle maléique et l'acide oléique, « l'indice de diène » de la plupart des résines effectué en présence d'acide oléique ne serait pas valable. Afin de vérifier cette hypothèse nous avons fait l'expérience suivante.

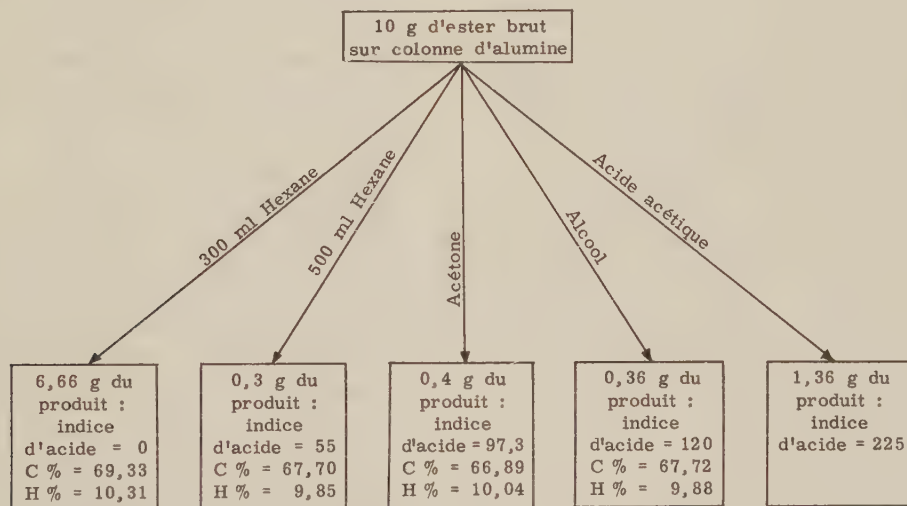
Trois g d'acide oléique pur ont été ajoutés à 25 ml d'une solution à 6 % d'anhydride maléique (sublimé au moment de l'emploi) dans le xylène. Le mélange a été chauffé pendant 3 heures au reflux (conditions permettant habituellement la réaction de la synthèse diénique [24]). L'excès d'anhydride maléique est transformé en acide par ébullition du mélange au reflux pendant 15 mn, en présence de 5 ml d'eau. La solution est extraite à l'éther et la phase aqueuse contenant l'acide maléique est titrée par la potasse normale. D'autre part le même essai a été effectué sans acide oléique.

Le nombre V de ml de potasse utilisé dans l'essai avec l'acide oléique est trouvé égal au nombre V_1 de ml de potasse, utilisé dans l'essai à blanc. Donc, dans les conditions usuelles d'indice de diène, il ne se produit pas de condensation de l'anhydride maléique sur l'acide oléique.

IV. — PREPARATION DES DIVERS ESTERS ETHYLIQUES DE L'ACIDE SUCCINO-OLEIQUE

En estérifiant l'acide ou l'anhydride succino-oléique il nous a été possible de préparer les esters tri, bi et mono éthyliques de l'acide succino-oléique. La réaction d'estérification sur les fonctions acides de la chaîne latérale étant difficile, nous avons dû augmenter la durée de réaction habituelle.

Technique opératoire. — 25 g d'acide succino-oléique ont été dissous dans 550 ml d'un mélange d'alcool absolu et de benzène, (65/35) additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, dans un ballon surmonté d'une colonne remplie d'anneaux de verre. Le temps de réaction a été de 20 heures sous courant d'azote. L'eau formée a été éliminée, par distillation azéotropique du mélange eau-alcool-benzène. Lorsque l'on distille le mélange azéotropique alcool-benzène la réaction est terminée. Après avoir distillé la majeure partie du solvant, la solution alcoolique est versée dans une grande quantité d'eau et le mélange est extrait à l'éther. L'extrait étheré est lavé à l'eau, séché sur sulfate de sodium anhydre. Le solvant est alors évaporé. Nous avons obtenu ainsi 27 g de produit qui présente un indice d'acide de 71, ce qui met en évidence la présence de produits partiellement estérifiés. Ce mélange, coloré en rougeâtre, moins visqueux que l'acide correspondant a été chromatographié sur une colonne d'alumine, ce qui a permis de séparer différentes fractions suivant le schéma représenté ci-dessous.



a) La fraction éluee en tête par l'hexane est un liquide légèrement jaunâtre, qui a l'odeur caractéristique des esters à longue chaîne; elle est soluble

dans la plupart des solvants usuels. Ses principaux caractères sont :

	CALC.	TR.
Indice d'acide	0	0
Indice d'iode	52,5	53,7

analyse élémentaire pour $C_{28}H_{50}O_6$

Calc. C % = 69,66 H % = 10,44

Tr. C % = 69,33 H % = 10,31

Indice de réfraction $n_D = 1,4587$.

L'étude du spectre d'absorption infrarouge (fig. 12) confirme l'absence complète des groupes carboxyliques, et la présence de fonctions esters. Les bandes d'absorption essentielles relevées sur ce spectre sont:

- à 1739 cm^{-1} fonction ester ainsi que 1149 1250 et 1287 cm^{-1} ;
- à 974 cm^{-1} de la double liaison trans, cette dernière absorption observée sur les spectres précédents est donc encore présente;
- à 723 et 2849 cm^{-1} les bandes qui correspondent respectivement aux groupes $-(CH_2)_n-$ et $-CH_2-$.

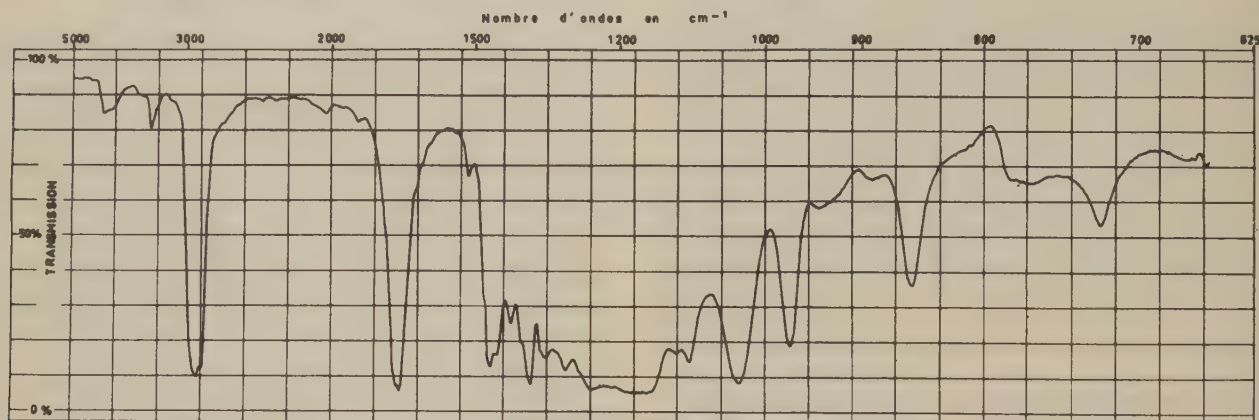
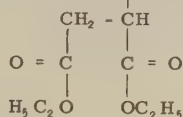


FIG. 12.

L'ensemble de ces résultats nous permet de proposer la structure suivante pour ce produit qui est l'ester triéthylique de l'acide considéré.



b) L'élution par l'alcool éthylique nous a permis de séparer l'ester di-éthylique de l'acide succino-oléique. C'est un liquide plus visqueux que le tri-ester et ses constantes comparatives sont

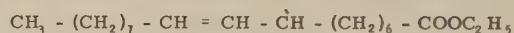
	CALC.	TR.
Indice d'acide	123	120
Indice d'iode	55,6	57,6

Analyse élémentaire pour $C_{26}H_{46}O_6$

Calc. C % = 68,68 H % = 10,19

Tr. C % = 67,72 H % = 9,88

Bien que l'analyse élémentaire présente un léger écart avec la théorie, ce qui laisse supposer la présence de mono-ester, nous avons attribué à cette substance, du fait des résultats des mesures d'indice d'acide et d'iode la structure suivante.



L'estérification de la fonction acide de la chaîne oléique étant en général totale, on peut supposer que le groupe carboxylique libre n'ayant pas réagi se trouve sur le reste succinique.

c) Le produit élué par l'acide acétique est très certainement l'ester monoéthylique de l'acide succino-oléique. Son indice d'acide (227) correspond bien à celui que l'on peut calculer (223).

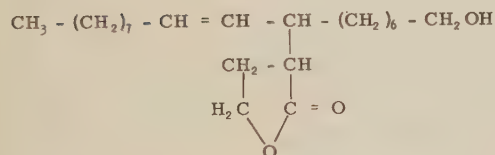
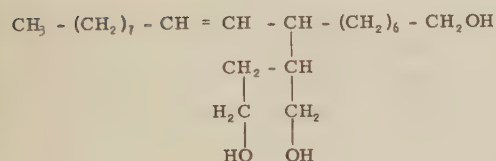
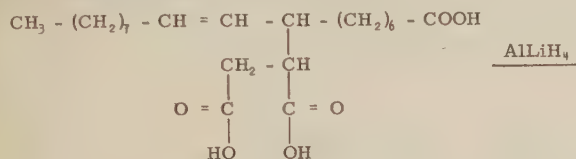
d) Les éluats séparés par la deuxième fraction d'hexane et d'acétone ont été après évaporation des solvants, chromatographiés à nouveau, d'une façon identique à celle utilisée pour la première séparation. Ceci nous a permis d'obtenir 0,18 et 0,56 g des esters tri- et diéthyliques de l'acide succino-oléique.

Conclusion. — A partir de 25 g d'acide succino-oléique nous avons obtenu par cette méthode 27 g des esters bruts. Nous en avons chromatographiés 10 g, ce qui nous a donné respectivement 6,66, 0,92 et 1,36 g des esters tri- bi- et monoéthylique de l'acide succino-oléique. Les rendements correspondants pour ces trois produits sont donc 60,4, 7,9 et 11,8 %, soit un rendement total de 80,1, calculé par rapport à l'acide succino-oléique de départ.

V. — REDUCTION DE L'ESTER TRI-ETHYLIQUE DE L'ACIDE SUCCINO-OLEIQUE PAR L'HYDRURE DE LITHIUM-ALUMINIUM

A. — Réduction à la température ambiante

A la température ambiante, la réduction de l'ester tri-éthylrique de l'acide succino-oléique par l'hydrure de lithium-aluminium a conduit au triol correspondant et à une faible quantité d'un produit intermédiaire, partiellement réduit (lactone) [25].



L'opération a été effectuée dans un ballon à 5 tubulures équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant muni d'un compte-bulles et d'une garde à chlorure de calcium, d'une arrivée d'azote protégée par une garde à chlorure de calcium et de deux ampoules à brome. La première de ces ampoules est reliée à un appareil à distiller permettant, par distillation sur hydrure de calcium, d'obtenir le tétrahydrofurane anhydre

nécessaire à la réaction; la seconde sert à introduire la solution de l'ester dans du tétrahydrofurane anhydre obtenu par le même procédé.

Un g d'hydrure lithium-aluminium est placé dans le ballon, puis dissous dans 200 ml de tétrahydrofurane. La solution de 3 g d'ester dans 100 ml de tétrahydrofurane est introduite goutte à goutte par l'ampoule à brome. L'agitation est poursuivie pendant 3 heures à la température ambiante. Le mélange est ensuite hydrolysé par de l'eau froide. Après filtration la solution eau-tétrahydrofurane est extraite à l'éther. La solution étherée est lavée avec de l'eau. Après évaporation du solvant nous avons obtenu 2,5 g d'un liquide très visqueux. Ce produit a été purifié par chromatographie sur alumine.

a) Par élution avec l'éther nous avons séparé 1,6 g d'un liquide visqueux soluble dans presque tous les solvants, insoluble dans l'hexane. Indice de réfraction $n_D^{20} = 1,4848$.

Ses données comparatives sont :

	CALC.	Tr.
Indice d'hydroxyle	472	474,5
Indice de saponification	0	0

— Analyse élémentaire pour $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_3$

Calc. C % = 74,10 H % = 12,43

Tr. C % = 73,81 H % = 12,45

— La valeur de l'indice d'iode montre qu'au cours de la réaction, l'hydrure de lithium et d'aluminium ne réagit pas sur la liaison éthylénique.

— Le spectre d'absorption infrarouge de cette fraction (fig. 13) ne montre pas les absorptions caractéristiques de la fonction ester, alors que celles des fonctions hydroxyles sont présentes. Il montre en effet : à 3289 cm^{-1} une bande caractéristique de la fonction hydroxyle, dans la région $1042-1053\text{ cm}^{-1}$, à 1376 cm^{-1} deux bandes typiques des alcools primaires et à 974 cm^{-1} la bande caractéristique de la double liaison trans.

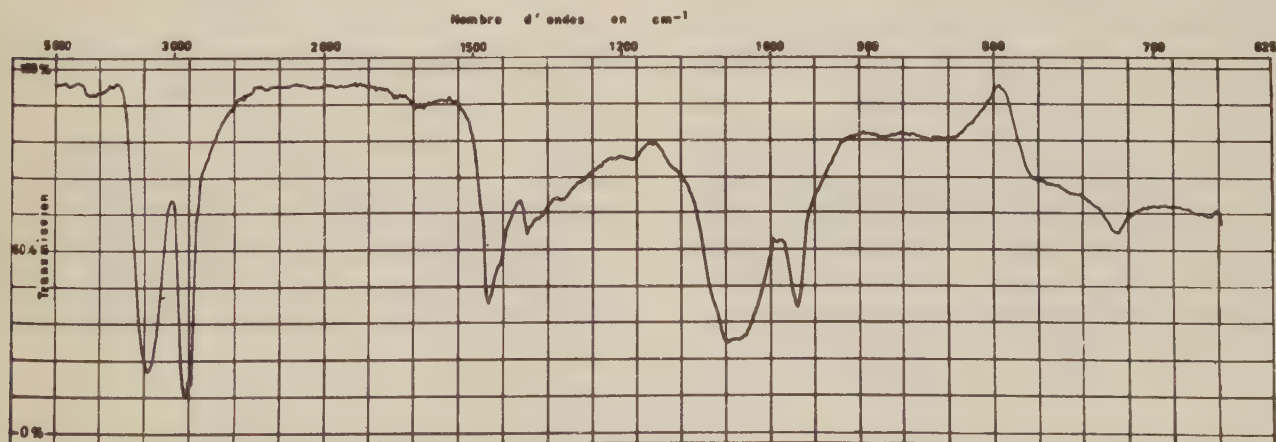
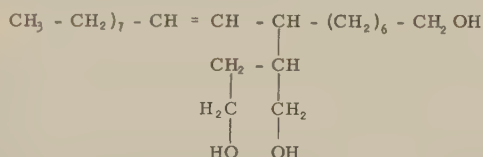


FIG. 13.

L'ensemble des résultats ainsi présentés, confirme la structure du triol prévu :



b) L'éluat benzénique après évaporation du solvant nous a fourni 0,5 g d'un liquide jaune visqueux qui a une solubilité plus importante que celle du triol. Indice de réfraction $n_D^{20} = 1,4799$.

Ses constantes sont :

— analyse élémentaire pour $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_3$

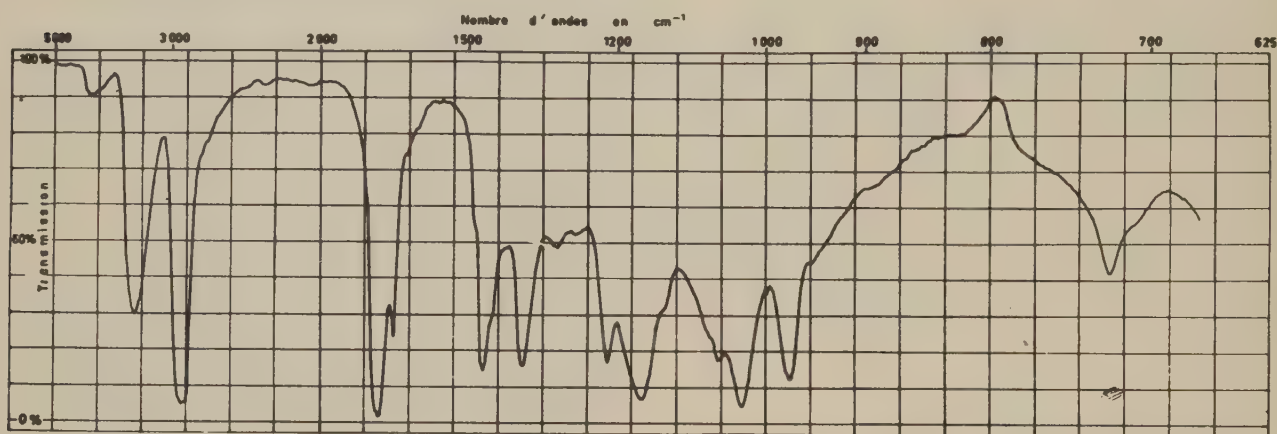
Calc. C % = 74,95 H % = 11,48

Tr. C % = 74,73 H % = 12,08

— l'indice d'iode montre que la double liaison sur la chaîne oléique est toujours présente;

— l'étude spectrale infrarouge de cette fraction (fig. 14), met en évidence une bande d'absorption à 1770 cm^{-1} caractéristique de la γ lactone; les bandes à 1718 cm^{-1} et 1160 cm^{-1} , respectivement, caractéristiques des fonctions carboxyliques $\text{C}=\text{O}$ et ester; la bande à 1028 typique de l'alcool primaire et la ligne à 974 cm^{-1} caractéristique de la double liaison trans.;

	CALC.	Tr.
Indice d'hydroxyle	317,7	310
Indice de saponification	150	141,5

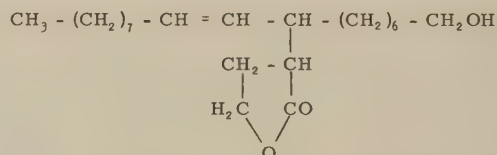


Remarque. — Du fait que l'ouverture du cycle lactonique, surtout dans notre cas, se réalise très difficilement; pour déterminer l'indice d'hydroxyle nous avons été obligé d'augmenter la durée de la réaction (8 heures).

La méthode employée consiste en l'acétylation des groupes hydroxyles dans un mélange d'anhydride acétique et de pyridine (1/10) [26]. L'excès d'anhydride acétique est titré par une solution de potasse normale en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur.

Il nous a été impossible de trouver une valeur exacte de l'indice de saponification avec une durée normale de chauffage. La valeur de 141,5 est obtenue après avoir chauffé à l'ébullition pendant environ 6 heures dans une solution de potasse alcoolique normale.

L'ensemble des résultats ainsi obtenus nous permet d'envisager la formule structurale suivante :



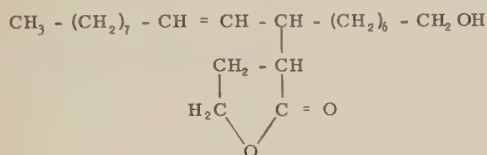
Le rendement de cette réaction est de 72 et 9 % respectivement en triol et lactone.

B. — Réduction à la température d'ébullition du tétrahydrofuranne

Afin d'augmenter le rendement en produit final en faveur du triol, nous avons effectué cette réduction en augmentant la température de la réaction en opérant à l'ébullition du tétrahydrofuranne et en augmentant la durée de la réaction (16 heures). Ceci nous a permis de réduire la lactone formée au cours de la réaction et ainsi d'obtenir un rendement de 91 % en triol.

VI. — ETUDE DE LA REDUCTION DE L'ACIDE SUCCINO-OLEIQUE PAR L'HYDRURE DE LITHIUM-ALUMINIUM

Quoique d'une manière générale la réduction des acides carboxyliques par l'hydrure de lithium-aluminium ne s'effectue pas aussi facilement que celles des esters correspondants, il nous a été possible d'obtenir par cette méthode du triol à partir de l'acide succino-oléique avec un rendement très satisfaisant. En opérant à la température ambiante, une partie du produit est transformée en lactone-alcool :

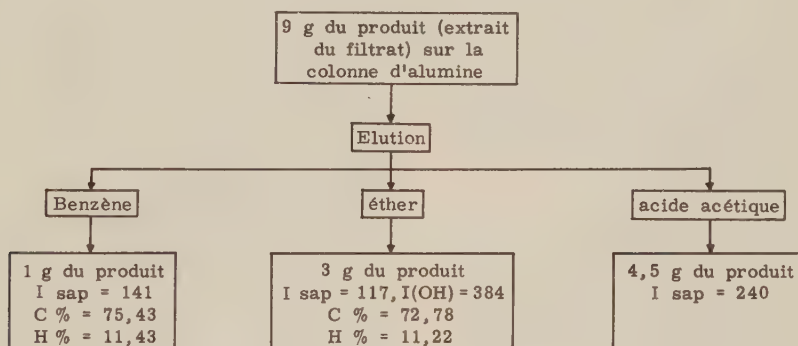


ce qui limite la réaction [27]. Bien que l'élévation de la température et l'utilisation d'un excès d'hydrure réduisent le phénomène de lactonisation, le produit final contient toujours une partie appréciable de lactone.

A. — Réduction à la température ambiante

L'opération a été conduite dans un appareil identique à celui déjà décrit. Avant la réaction, l'acide (20 g) et l'hydrure (4 g) sont séparément dissous dans du tétrahydrofurane sec (distillé au moment de la réaction). La solution d'acide est ajoutée goutte à goutte dans le ballon. L'agitation est poursuivie pendant 3 heures 30 à la température ambiante. Le mélange est ensuite hydrolysé à l'eau froide. Afin de décomposer complètement le complexe, après un abandon de 12 heures, le contenu du ballon a été filtré. Le filtrat a été extrait par de l'éther. Après lavage à l'eau et séchage sur sulfate de sodium anhydre, le solvant a été évaporé et nous avons obtenu 9 g de produit. Le solide récupéré sur le filtre a été mis en suspension dans de l'éther, puis attaqué par une solution diluée d'acide chlorhydrique (environ 3 N) afin de dissoudre la lithine et l'alumine formés au cours de l'hydrolyse. La phase étherée a été lavée à l'eau, séchée, le solvant a été évaporé. Cette opération nous a fourni 10 g du produit.

1) Le produit isolé du filtrat (9 g) a été chromatographié sur colonne d'alumine. L'opération est schématisée ci-dessous.



a) L'analyse du produit obtenu à partir de l'éluat benzénique laisse penser qu'il présente également la forme lactone précédemment envisagée.

b) Les valeurs de l'indice de saponification, de l'indice d'hydroxyle et la composition centésimale des fractions b et c prouvent que ce sont des mélanges de produits pas ou partiellement réduits.

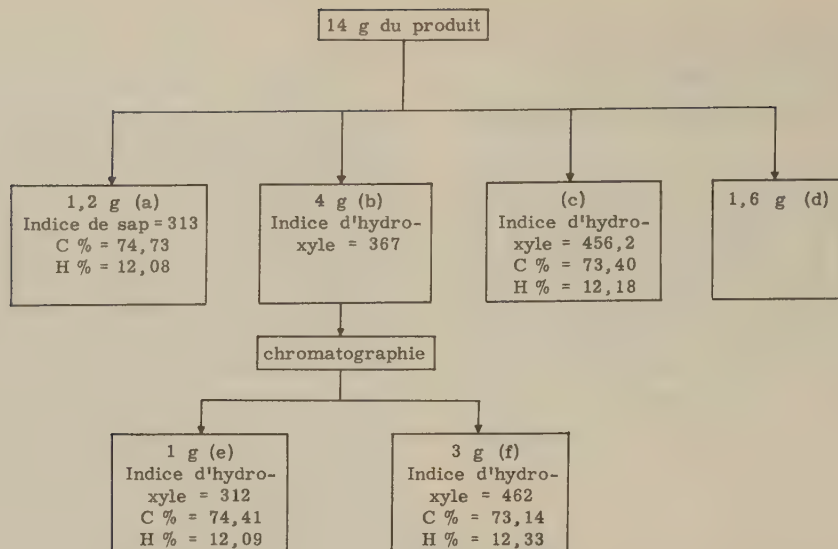
2) Le produit isolé du gel d'hydroxydes présente aussi un indice d'acide élevé, 258. C'est donc aussi un mélange de produits pas ou partiellement réduits.

Cet essai mené à la température ambiante est peu intéressant, car il ne nous a pas permis d'obtenir le triol attendu; il ne conduit qu'à un rendement très

faible (5 %) en lactone. L'acide succino-oléique ne peut donc pas être réduit à la température ambiante.

B. — Réduction à la température d'ébullition du tétrahydrofurane

La même expérience a été reprise pendant 18 heures à l'ébullition du tétrahydrofurane (64 °C). Après avoir décomposé le complexe à l'eau froide, l'ensemble est traité par de l'acide chlorhydrique dilué. Nous avons obtenu 14 g d'un mélange dont le schéma de la purification par chromatographie d'absorption sur une colonne d'alumine est présenté ci-dessous.



La fraction *b* contenant un mélange de la forme lactone et du triol a été purifiée à nouveau.

1) Les données analytiques des produits provenant des fractions *a* et *e* correspondent avec celles du produit possédant la fonction lactone dont nous avons déjà donné la formule.

2) Celles des produits unis des fractions *c* et *f* correspondent à celle du triol prévu.

Les rendements respectifs des deux produits sont 18 et 62 conduisant à un rendement global de 80 % par rapport au produit de départ.

VII. — POLYCONDENSATION

A. — Polycondensation de l'acide succino-oléique avec le glycol

D'une façon classique, la réaction d'un polyacide et d'un polyol dont l'un au moins renferme plus de deux fonctions réactives conduit à des produits infusibles et insolubles à structure tridimensionnelle. L'acide succino-oléique ayant trois fonctions acides et une double liaison peut présenter une réactivité de 4; la polycondensation de ce produit avec un diol doit donc aboutir à un produit solide et insoluble.

L'opération a été conduite sous atmosphère d'azote pendant 2 heures avec des quantités stoechiométriques des deux réactifs (deux molécules gramme de triacides pour trois molécules gramme de diol) en solution benzénique à l'ébullition; et l'eau dégagée a été distillée azéotropiquement. Le solide obtenu, après lavage et séchage, est insoluble dans les solvants usuels et infusible. L'analyse élémentaire effectuée sur ce corps prouve la présence de solvant résiduaire dans le gel dont la séparation n'a pas été possible.

Cette insolubilité et cette infusibilité rendent cette résine pratiquement inutilisable sous cette forme.

Si au lieu de mener l'estérification à son stade ultime, nous arrêtons la réaction lorsque la moitié seulement de la quantité d'eau théorique a été dégagée, nous obtenons un produit qui se présente sous la forme d'une masse visqueuse brune, soluble dans les solvants usuels. Ce polycondensat possède soit une structure linéaire ramifiée, soit une structure tridimensionnelle insuffisamment développée.

En chauffant à 160 °C pendant 48 heures cette résine, diluée dans un peu de benzène puis additionnée d'un mélange de naphtéate de cobalt et de naphtéate de plomb (tel que les quantités respectives de cobalt et de plomb par rapport à celle de la résine soient de 0,03 et de 0,5 %), nous avons obtenu un produit dur, insoluble et infusible. Au cours de ce deuxième stade de condensation plusieurs réactions peuvent être envisagées. En effet peuvent se produire concurremment une polymérisation et une réaction d'oxydation de la liaison éthylénique.

B. — Polycondensation du triol avec des diacides

Le triol ayant trois fonctions libres, nous nous sommes proposé de préparer un polycondensat en le faisant réagir avec un diacide. Les acides choisis sont de l'acide sébacique et de l'anhydride phtalique.

Les expériences ont été effectuées d'une façon similaire à celle indiquée au chapitre précédent en faisant varier la quantité du diacide par rapport à celle du triol. Toutes les expériences ont conduit à des produits solubles dans certains solvants.

Dans le cas de l'anhydride phtalique, le produit final après purification présente un indice de saponification de 274,2 et un indice d'acide de 74,5 prouvant une réaction très incomplète.

VIII. — ESSAI DE PREPARATION DU PRODUIT D'ADDITION DE L'ACIDE LINOLEIQUE AVEC L'ANHYDRIDE MALEIQUE

Malgré les difficultés d'obtention de l'acide linoléique ou 9,12 octadécadiénoïque, à l'état de pureté suffisante, nous avons cherché s'il était possible d'obtenir des dérivés d'addition de l'anhydride maléique, dans les mêmes conditions opératoires déjà utilisées pour l'acide oléique.

A. — Purification de l'acide linoléique

L'acide linoléique commercial obtenu à partir de l'huile de lin peut contenir comme impuretés des

acides saturés, de l'acide oléique et de l'acide linoléique. Par cristallisations fractionnées nous avons pu éliminer jusqu'à un certain point les impuretés et obtenir un produit beaucoup plus pur que la matière d'origine. Le produit commercial dont nous sommes partis a les caractéristiques suivantes :

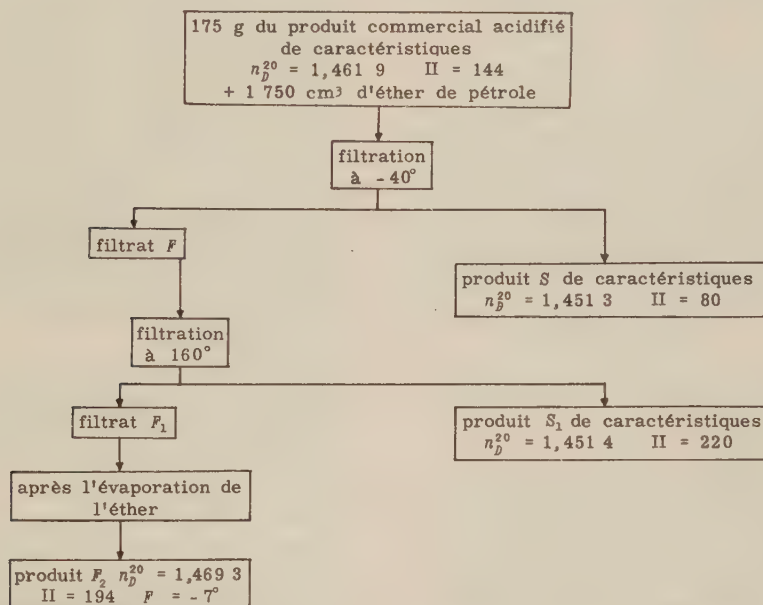
$$II = 144$$

$$n_D^{20} = 1,4619.$$

Après avoir transformé les impuretés se trouvant sous forme d'ester en acide par une saponification suivie d'une acidification, les acides ont été soumis à la cristallisation fractionnée.

La séparation s'est effectuée par refroidissement de la solution du produit dans l'éther de pétrole. Nous avons soumis à des cristallisations successives une solution de 175 g d'acide brut de telle sorte que la concentration soit de 7 % suivant le schéma indiqué.

SCHEMA DE PURIFICATION DE L'ACIDE LINOLEIQUE COMMERCIAL



Seule la fraction F_2 a été retenue, bien que ses critères de pureté soient douteux.

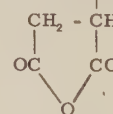
B. — Produit d'addition de l'acide linoléique avec l'anhydride maléique

a) Introduction

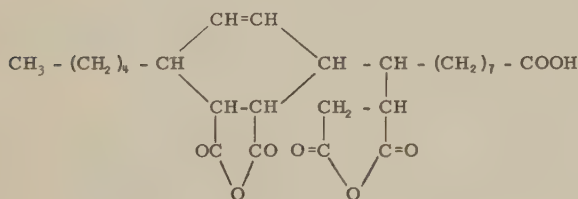
Le produit d'addition de l'acide linoléique avec l'anhydride maléique a été signalé par plusieurs auteurs [4] et [1]. Ils ont mentionné que dans les mêmes conditions expérimentales, l'anhydride maléique peut réagir sur l'acide linoléique en conduisant à différents isomères dont la séparation est pratique-

ment impossible. Nous nous contentons de citer ici les études qui nous semblent les plus sérieuses sur ce sujet.

WHEELER et ses collaborateurs ont indiqué dans un brevet que la fixation de l'anhydride maléique sur l'acide linoléique s'effectue avec migration de la double liaison. KAPPELMEIER [1] admet que la fixation d'une molécule d'anhydride maléique sur une molécule d'acide linoléique peut donner un produit ayant deux doubles liaisons conjuguées :



Il y aurait évidemment divers isomères possibles suivant que la fixation s'effectue d'un côté ou de l'autre des doubles liaisons. Il suppose que les doubles liaisons désormais conjuguées réagissent ensuite suivant le mécanisme de la synthèse diénique sur une deuxième molécule d'anhydride maléique pour donner la structure suivante :



En tenant compte de toutes les variantes possibles de la réaction on pourrait envisager la réalisation d'un grand nombre de produits dont la séparation serait très difficile.

b) Synthèse

L'expérience a été menée avec une molécule gramme d'acide linoléique et deux molécules grammes d'anhydride maléique, dans un ballon à quatre tubulures, muni d'une ampoule à brome, d'un agitateur et d'un réfrigérant ascendant, protégé par une garde à chlorure de calcium. La réaction a été effectuée à 200 °C pendant 6 heures sous atmosphère d'azote.

C. — Purification du produit d'addition

L'élimination de l'acide linoléique et de l'anhydride maléique n'ayant pas réagi a été effectuée par barbotage d'un courant d'azote, transformation de l'anhydride maléique en acide, extraction à l'éther et finalement extraction à l'eau bicarbonatée. Ces étapes ont été décrites en détails dans le chapitre III.

Le produit ainsi isolé est visqueux, brun jaunâtre, soluble dans l'alcool, le benzène, l'acétone, et insoluble dans l'hexane. Les seuls contrôles analytiques effectués sur ce produit sont : la mesure de l'indice d'acide et du nombre de doubles liaisons présentes. Pour déterminer le déplacement et la disparition de la double liaison, on ne peut pas se baser sur la mesure de l'indice d'iode (Wils), car le système conjugué éventuellement présent ne réagit pas avec ce réactif.

L'indice d'acide de 460 et l'indice d'iode de 140 semblent prouver la présence d'un mélange de tri-acide et de penta-acide.

IX. — RESUME ET CONCLUSION

Le présent travail a eu pour objet la préparation du produit d'addition de l'anhydride maléique avec l'acide oléique et de certains de ses dérivés.

a) Nous avons tenté de purifier de l'acide oléique commercial par distillation. Après plusieurs tentatives nous n'avons pas réussi à séparer le constituant pur du produit commercial.

La purification par cristallisation fractionnée dans l'acétone nous a permis de séparer de l'acide oléique très pur du produit commercial. Le produit cristallisé à -72 °C est pratiquement un acide oléique chimiquement pur. Cependant cette technique est très délicate, elle nécessite l'emploi d'une température relativement basse (-70 °C). De plus, son rendement est très faible. La séparation avec l'urée permettant d'isoler un acide oléique ayant une pureté suffisante est une méthode plus simple, et ce dernier procédé est nettement plus avantageux.

b) Par action de l'acide oléique sur l'anhydride maléique nous avons obtenu de l'anhydride succino-oléique. Le meilleur rendement (80 %) est obtenu en opérant à 220 °C pendant 6 heures, en présence d'acides minéraux tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide phosphorique. La séparation du produit d'addition de l'anhydride succino-oléique par distillation moléculaire nécessite des installations très délicates; pendant celle-ci a permis de séparer un produit très pur et éliminer les dimères et trimères éventuellement présents.

Il est plus simple d'effectuer la purification par extraction avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium. Cette méthode a fourni directement un produit d'addition à trois fonctions acide; mais le produit obtenu n'est pas aussi pur que celui obtenu par le premier procédé.

Le produit d'addition ainsi isolé comporte trois fonctions acides libres et une liaison éthylénique qui lui confèrent une fonctionnalité maximale de 4, lui permettant, soit d'entrer dans des réactions d'estérification par ses fonctions acides, soit de réagir par sa double liaison en donnant lieu à une polymérisation.

c) L'estérification de l'acide succino-oléique avec le glycol nous a fourni des composés tridimensionnels oxydables dans certaines conditions.

d) En estérifiant l'acide ou l'anhydride succino-oléique avec l'alcool éthylique il nous a été possible de préparer les esters tri-di- et mono éthylique de l'acide succino-oléique. Les rendements correspondants pour ces trois produits sont 60,4, 7,9 et 11,8 %; ce qui conduit à un rendement global de 80,1 calculé par rapport à l'acide succino-oléique de départ.

e) La réduction de l'ester tri-éthylique de l'acide succino-oléique par l'hydrure de lithium-aluminium

nous a permis de préparer le triol correspondant. En augmentant la température de la réaction (ébullition du tétrahydrofuranne) et la durée de la réaction, le rendement atteint 91 %.

f) Bien que d'une manière classique la réduction des acides carboxyliques par l'hydrure de lithium-aluminium ne s'effectue pas aussi facilement que celle des esters correspondants; en opérant à la température d'ébullition du tétrahydrofuranne nous avons pu obtenir le triol avec un rendement très satisfaisant à partir de l'acide succino-oléique. Il est à noter que dans toutes les conditions opératoires une partie du produit est transformé en lactone-alcool.

g) Ce triol se condense difficilement par réaction avec un diacide. Toutes les expériences ont conduit à des produits solubles.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] KAPPELMEIER C. A. P., VAN DER NEUT J. H., VAN GEER. — *Kunststoffe*, 1950, n° 3, 81-87.
- [2] BEVANT, Tervet, PINCHIN, JOHNSON et Co Ltd, Brit. P. 500348, mai 1937.
- [3] GLOKER. — U. S. P. 2275843, avril 1939.
- [4] BICKFORD W. G., KRANCZUNAS P. et WHEELER D. M. — *Oil and Soap*, 1942, 19, 23.
- [5] N. V. DE B, HOLL P. 32029, oct. 1931.
- [6] HULTZSCH K. — *Ber.*, 1939, 72, 1173.
- [7] BINAFF. — I.G. Farben Industrie AG. D.R.P. 607380 (1935).
- [8] ALDER K., PASCHER F. et SCHMITZ A. — *Ber.*, 1943, 76, 27.
- [9] PETIT J. — *Peint. Pigm. et Vernis*, 1959, 35, n° 11, 555.
- [10] ROSS J., GEBHART A. G. et GERECHT J. F. — *J. amer. chem. Soc.*, 1946, 68, 1373.
- [11] TSUJIMOTO. — *J. soc. chem. Japan*, 1920, 23, 272.
- [12] WOLFF G. et WOLFF J. P. — Méthodes d'analyses et contrôles industriels des matières grasses, Paris, Dunod, 1953, 12.
- [13] BAILLEY. — *Oil and Soap*, 20, 1943, 129.
- [14] PARISOT A. — « Constantes et données numériques des corps purs de la chimie des corps gras », Paris, Dunod, 1953, 104.
- [15] PARISOT A. — « Constantes et données numériques des corps purs de la chimie des corps gras », Paris, Dunod, 1953, 105.
- [16] SCHLENK et HELMAN. — *J. amer. chem. soc.*, 1950, 72, 5001.
- [17] WILL W., CAROTHERS W. H. — *J. amer. chem. Soc.*, 1932, 54, 1569.
- [18] PFEIFFER P. et BOTTHNER Th. — *Ber.*, 1918, 151, 1820.
- [19] PLIMER H. — *J. Oil and Col. Chem.*, 1949, 32, 99.
- [20] LECOMTE. — « Handbuch der Physik » Springer, 1958, 26, 536.
- [21] MEZINGO. — « Organic Syntheses », Wiley, 1946, 26, 77.
- [22] GIGER A., HENNIKER J., JACQUE L. — *Industrie des plastiques modernes*, 1957, 6, 43, 44, 49.
- [23] RUST J. B. et ELLIS-FOSTER. — U. S. P. 2306281 septembre 1938.
- [24] MAGNIER R. — « Vernis, laques, émaux, peintures », 3, Paris, Girardot, 1953, 196.
- [25] GRAM D. J. — *J. amer. chem. Soc.*, 1952, 72, 2129.
- [26] HAUSCHILD R., SINGER K. et PETIT J. — *Peint, Pigm. et Vernis*, 1957, 35, 416.
- [27] MARVEL C. S. et FULLER J. A. — *J. am. chem. Soc.*, 1952, 74, 1906.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Les membranes échangeuses d'ions

Vu et approuvé :

Paris, le 13 novembre 1962

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
MARC ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
JEAN ROCHE

IMP. LOUIS-JEAN - GAP

Dépôt légal n° 73 - 1964

